

IChO 1996

Theorieaufgaben und Lösungen · Moskau, Russische Föderation · 7 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/1996/

Aufgabe 1: Tellur-Chloroaluminate aus dem System Te - TeCl₄/AlCl₃

Die stereoreguläre Polymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe wird gewöhnlich als eines der wichtigsten Verfahren der industriellen organischen Chemie angesehen. Als Katalysatoren werden bei diesen Prozessen üblicherweise Salze großer, nichtlinearer Kationen verwendet, deren Ladung ausreichend hoch ist, um die entlang der π -Bindungen der Olefinmoleküle verteilte Elektronendichte anzugreifen. Als Anionen dienen gewöhnlich Chloroaluminat-Anionen (wie AlCl_4^-), deren negative Ladung stark delokalisiert ist. Die Notwendigkeit, neue Katalysatoren dieser Art zu entwickeln, veranlasste Chemiker, die Wechselwirkungen im System A - B zu untersuchen, wobei A = $\text{Te}(\text{cryst.})$ und B = $(\text{TeCl}_4 + 4 \text{AlCl}_3)$ ist. Die zweite Komponente B wurde als Analogon des Te(IV)-Chloroaluminats $\text{Te}[\text{AlCl}_4]_4$ betrachtet, das jedoch nicht als eigenständige Verbindung isoliert werden kann. Es wurde festgestellt, dass die Reaktion der Komponenten A und B zur Bildung dreier neuer Verbindungen (**I**, **II** und **III**) in Systemen führen kann, die anfangs 77.8, 87.5 beziehungsweise 91.7 Mol-% der Komponente A enthalten. Außerdem wurde beobachtet, dass bei der Bildung der Verbindungen **II** und **III** keine Nebenprodukte entstehen, während bei der Bildung von **I** pro zwei Mol **I** ein Mol flüchtiges TeCl_4 freigesetzt wird.

Die Verbindungen **I** und **II** weckten besonderes Interesse bei den Forschern. Beide sind rosaviolett gefärbt und dissoziieren jeweils in drei Ionen, wie Leitfähigkeitsuntersuchungen in geschmolzenem NaAlCl_4 zeigten. Kryoskopische Messungen in einer NaAlCl_4 -Schmelze ermöglichten die Bestimmung der molaren Massen dieser Verbindungen; sie betragen $1126 \pm 43 \text{ g mol}^{-1}$ für **I** und $867 \pm 48 \text{ g mol}^{-1}$ für **II**. In den IR-Spektren beider Verbindungen wird jeweils nur eine Bande beobachtet, die einer Schwingungsmode einer Bindung unter Beteiligung eines Te-Atoms zugeordnet werden kann. Diese Bande liegt bei 133 cm^{-1} und ist damit so energiearm, dass es sich bei dieser Bindung zweifellos um eine Art Te-Te-Wechselwirkung handelt. Die ^{27}Al -NMR-Daten der Komplexe **I** und **II** zeigen, dass in jeder Verbindung nur eine Art tetraedrisch koordinierten Aluminiums vorliegt. Die beobachteten chemischen Verschiebungen des Aluminiums unterscheiden sich jedoch für die Verbindungen **I** und **II**, was zeigt, dass die Al-Atome darin unterschiedliche Umgebungen aufweisen.

1.1 Bestimmen Sie das kleinste ganzzahlige Atomverhältnis Te : Al : Cl für die Komplexe **I**, **II** und **III**.

1.2 Geben Sie die Molekülformeln der Verbindungen **I** und **II** an.

1.3 Geben Sie die Formeln der Anionen und Kationen in den Verbindungen **I** und **II** an.

1.4 Zeichnen Sie die stereochemischen Formeln der Kationen und Anionen in den Strukturen von **I** und **II** unter der Annahme, dass die Kationen in **I** und **II** Beispiele für anorganische aromatische Systeme sind.

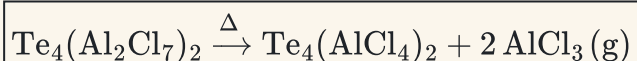
1.5 Welche Verbindung besitzt die höhere thermische Stabilität, **I** oder **II**, wenn Sie berücksichtigen, dass AlCl_3 eine äußerst flüchtige Verbindung ist?

1.6 Falls sich eine der Verbindungen **I** oder **II** durch Erhitzen in die andere umwandeln lässt, geben Sie die entsprechende Reaktionsgleichung an.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **1.1** Die kleinsten ganzzahligen $\text{Te} : \text{Al} : \text{Cl}$ -Verhältnisse sind **I**: 2 : 2 : 7; **II**: 2 : 1 : 4; **III**: 3 : 1 : 4.
- **1.2 I**: $\text{Te}_4\text{Al}_4\text{Cl}_{14}$, gleichbedeutend mit $\text{Te}_4(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2$. **II**: $\text{Te}_4\text{Al}_2\text{Cl}_8$, gleichbedeutend mit $\text{Te}_4(\text{AlCl}_4)_2$.
- **1.3** Beide enthalten das **Cyclotetratellur-Dikation**, Te_4^{2+} , SMILES $[\text{Te}+]1=[\text{Te}+][\text{Te}][\text{Te}]1$. Die Anionen sind:
 - **I**: **Heptachlorodialuminat(1-)**, Al_2Cl_7^- , SMILES $\text{Cl}[\text{Al}-](\text{Cl})(\text{Cl})[\text{Cl}+][\text{Al}-](\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$.
 - **II**: **Tetrachloroaluminat(1-)**, AlCl_4^- , SMILES $[\text{Al}-](\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$.
- **1.4** Das gemeinsame Kation ist ein **quadratisch-planarer aromatischer Ring mit sechs π -Elektronen**. Das Anion von **II** ist tetraedrisch; das Anion von **I** besteht aus **zwei Tetraedern mit einem gemeinsamen Chloridion an einer Ecke**.
- **1.5 II** besitzt unter dem angegebenen Flüchtigkeitskriterium die höhere thermische Stabilität.
- **1.6**



Die SMILES geben die Konnektivität und lokalisierte Formalladungen wieder. Im tatsächlichen Kation sind die Bindungen delokalisiert; seine Geometrie und die Koordinationsgeometrien der Anionen werden unten in 1.4 beschrieben.

Lösung

1.1 — Kleinste ganzzahlige Atomverhältnisse

Die Komponentenverhältnisse ergeben sich aus

$$n_A : n_B = x_A : (1 - x_A).$$

Unter Berücksichtigung der Rundung der angegebenen Werte gilt

$$\begin{aligned}\text{I} : 77.8 : 22.2 &\simeq 7 : 2, \\ \text{II} : 87.5 : 12.5 &= 7 : 1, \\ \text{III} : 91.7 : 8.3 &\simeq 11 : 1.\end{aligned}$$

Ein Mol der Komponente B, $\text{TeCl}_4 + 4 \text{AlCl}_3$, liefert 1 mol Te-Atome, 4 mol Al-Atome und 16 mol Cl-Atome.

Die molekularen Ausgangsstoffe sind **Tellurtetrachlorid**, TeCl_4 , SMILES $\text{Cl}[\text{Te}](\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$, und **Aluminiumtrichlorid**, AlCl_3 , SMILES des Monomers $\text{Cl}[\text{Al}](\text{Cl})\text{Cl}$.

Bei **I** muss das flüchtige Nebenprodukt berücksichtigt werden. Die Formel von **I** enthalte t Te-Atome, a Al-Atome und c Cl-Atome. Pro Mol **I** gilt:

- Die Aluminiumbilanz erfordert $a/4$ mol **B**.
- Das Einsatzverhältnis erfordert $7a/8$ mol **A**.
- Das angegebene Nebenprodukt beträgt $1/2$ mol TeCl_4 .

Folglich gilt

$$t = \frac{7a}{8} + \frac{a}{4} - \frac{1}{2} = \frac{9a-4}{8}, \quad c = 16\frac{a}{4} - 4\frac{1}{2} = 4a - 2.$$

Ganzzahlige Atomanzahlen erfordern $a = 4, 12, 20, \dots$. Die kleinste Möglichkeit ist

$$(t, a, c) = (4, 4, 14),$$

deren molare Masse mit dem Experiment übereinstimmt, wie in 1.2 überprüft wird. Die nächste Möglichkeit, $\text{Te}_{13}\text{Al}_{12}\text{Cl}_{46}$, hätte eine molare Masse von mehr als 3600 g mol^{-1} und ist daher ausgeschlossen.

Die entsprechende ausgeglichene Bildungsgleichung lautet



Sie gibt sowohl das Komponentenverhältnis **7 : 2** als auch die Freisetzung eines Mols TeCl_4 pro zwei Mol **I** wieder. Somit gilt

$$\boxed{\text{I : Te : Al : Cl} = 2 : 2 : 7.}$$

Bei **II** und **III** gehen sämtliche Atome der eingesetzten Stoffe in die Produkte ein:

Verbindung	Eingesetzte Komponenten	Te-Atome	Al-Atome	Cl-Atome	Kleinstes ganzzahliges Verhältnis
II	$7A + B$	$7 + 1 = 8$	4	16	$2 : 1 : 4$
III	$11A + B$	$11 + 1 = 12$	4	16	$3 : 1 : 4$

Daher gilt

$$\boxed{\text{II : 2 : 1 : 4, III : 3 : 1 : 4.}}$$

1.2 — Molekülformeln

Mit den üblichen molaren Atommassen

$$M_{\text{Te}} = 127.60, \quad M_{\text{Al}} = 26.98, \quad M_{\text{Cl}} = 35.45 \quad (\text{g mol}^{-1}),$$

ergeben sich die molaren Massen der Verhältnisformeln zu

$$\begin{aligned} M_{\text{emp},I} &= 2(127.60) + 2(26.98) + 7(35.45) \\ &= 557.31 \text{ g mol}^{-1}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M_{\text{emp},II} &= 2(127.60) + 26.98 + 4(35.45) \\ &= 423.98 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Die Verhältnisse der gemessenen molaren Massen zu denen der Verhältnisformeln betragen

$$\frac{1126 \pm 43}{557.31} = 2.02 \pm 0.08, \quad \frac{867 \pm 48}{423.98} = 2.04 \pm 0.11.$$

Beide ergeben einen ganzzahligen Multiplikator von 2. Daher gilt



Ihre berechneten molaren Massen betragen

$$M_I = 1114.62 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_{II} = 847.96 \text{ g mol}^{-1},$$

und liegen beide innerhalb der jeweiligen experimentellen Intervalle.

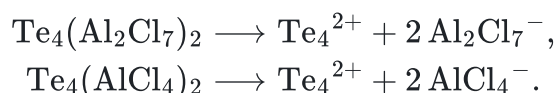
1.3 — Identifizierung der Ionen

Mit Aluminium in der Oxidationsstufe +3 und Chlor in der Oxidationsstufe –1 muss die Tellureinheit folgende Gesamtladung tragen:

$$\begin{aligned} \text{I} : 14 - 4(3) &= +2, \\ \text{II} : 8 - 2(3) &= +2. \end{aligned}$$

Die niederfrequente IR-Bande stützt die Annahme eines durch Bindungen zusammengehaltenen Tellurclusters. Beide Verbindungen enthalten daher das oben identifizierte Te_4^{2+} -Kation.

Jede Formeleinheit ergibt drei Ionen. Ein Te_4^{2+} -Kation muss daher von zwei einfach geladenen Chloroaluminat-Anionen begleitet sein:



Auch die Anionenladungen ergeben sich unmittelbar:

$$2(+3) + 7(-1) = -1, \quad (+3) + 4(-1) = -1.$$

Die vollständigen Salze mit SMILES, in denen die Ionen als unverbundene Einheiten dargestellt sind, lauten somit:

- **I — Tetratellur(2+)-bis(heptachlorodialuminat)**, $\text{Te}_4(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2$:
[Te+]1=[Te+][Te][Te]1.Cl[Al-](Cl)(Cl)[Cl+][Al-](Cl)(Cl)Cl.Cl[Al-](Cl)(Cl)[Cl+][Al-](Cl)(Cl)Cl
- **II — Tetratellur(2+)-bis(tetrachloroaluminat)**, $\text{Te}_4(\text{AlCl}_4)_2$:
[Te+]1=[Te+][Te][Te]1.[Al-](Cl)(Cl)(Cl)Cl.[Al-](Cl)(Cl)(Cl)Cl

1.4 — Stereochemische Strukturen und Aromatizität

Zeichnen Sie für das gemeinsame **Cyclotetratellur-Dikation** vier Te-Atome an den Ecken eines Quadrats, verbinden Sie aufeinanderfolgende Ecken und zeichnen Sie einen Kreis in den Ring, um die Delokalisierung anzuzeigen. Setzen Sie den Ring in Klammern und geben Sie die Gesamtladung 2+ an. Die vier Atome liegen in einer Ebene, und die vier Ringbindungen sind gleichwertig.

Die Zahl der Valenzelektronen beträgt

$$4(6) - 2 = 22.$$

Auf die vier σ -Bindungen des Rings entfallen 8 Elektronen, und je ein freies Elektronenpaar in der Ringebene an jedem Te liefert weitere 8. Die verbleibenden

$$22 - 8 - 8 = 6$$

Elektronen besetzen das konjugierte System aus vier senkrecht zur Ringebene stehenden p -Orbitalen. Damit ist die Hückel-Regel für Aromatizität erfüllt:

$$6 = 4n + 2, \quad n = 1.$$

Die hohe Symmetrie steht im Einklang damit, dass nur eine Te–Te-Valenzschwingungsbande beobachtet wird. Die lokalisierte Doppelbindung im SMILES stellt eine mesomere Grenzstruktur dar.

Zeichnen Sie für **II** das **Tetrachloroaluminat-Anion**, AlCl_4^- , als Tetraeder: Al im Zentrum und vier Cl-Atome an den Ecken. In einer Keilstrichzeichnung liegen zwei Bindungen in der Zeichenebene, eine wird als ausgefüllter Keil und eine als gestrichelter Keil dargestellt. Setzen Sie die Struktur in Klammern und geben Sie die Ladung -1 an.

Zeichnen Sie für **I** das **Heptachlorodialuminat-Anion**, Al_2Cl_7^- , als zwei Tetraeder, die eine gemeinsame Ecke besitzen:

- Ein einzelnes Chloridion verbrückt die beiden Al-Atome.
- Jedes Al besitzt außerdem drei terminale Chloridionen.
- Jedes Al hat somit vier benachbarte Chloridionen in tetraedrischer Koordination.

Damit ergeben sich insgesamt $3 + 1 + 3 = 7$ Chloridionen. Die beiden Al-Zentren sind gleichwertig, was die einzige Aluminiumumgebung in I erklärt. Ihre Umgebung enthält ein verbrückendes Chloridion, während in II vier terminale Chloridionen das Al umgeben; dies erklärt die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen von ^{27}Al .

1.5 — Relative thermische Stabilität

Das Heptachlorodialuminat-Anion kann flüchtiges Aluminiumtrichlorid abgeben:

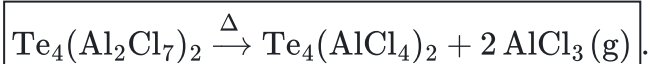


Im Vergleich zu II enthält I pro Tellurkation zwei zusätzliche AlCl_3 -Einheiten. Beim Erhitzen können diese Einheiten entweichen, wobei II zurückbleibt. Daher gilt unter dem angegebenen Flüchtigkeitskriterium:

II besitzt die höhere thermische Stabilität.

1.6 — Thermische Umwandlung

Wendet man die Anionenumwandlung zweimal pro Formeleinheit an, erhält man



In der Gleichung bleiben vier Te-Atome, vier Al-Atome und vierzehn Cl-Atome erhalten. Somit **wandelt sich I unter Abgabe von Aluminiumtrichlorid in II um**.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 2: Nachweisgrenze für Bismut: gravimetrische und multiplikative Methoden

Die Nachweisgrenze ist einer der grundlegenden Parameter bei der quantitativen Analyse von Elementen in Spuren Mengen. Sie wird als die kleinste Masse eines Elements angegeben, die mit einer bestimmten Methode mit einer vorgegebenen Genauigkeit bestimmt werden kann.

Als Beispiel betrachten wir die Methode zur Bestimmung mikroskopischer Mengen von Bismut. Im Jahr 1927 schlug der deutsche Chemiker Berg vor, Bismut als praktisch unlösliches Salz zu fällen: 8-Hydroxychinoliniumtetraiodobismutat $[\text{C}_9\text{H}_6(\text{OH})\text{NH}][\text{BiI}_4]$ ($M_r = 862.7$).

2.1 a) Zeichnen Sie die Strukturformeln des Kations und des Anions dieses Salzes.

b) Welche Oxidationszahl hat das Bi-Atom in dieser Verbindung?

2.2 Bestimmen Sie die kleinste Masse an Bismut (in mg), die mit der Methode nach Berg zuverlässig bestimmt werden kann, wenn die kleinste zuverlässig messbare Niederschlagsmasse 50.0 mg beträgt.

Zur Bestimmung von Bismut in Spuren Mengen entwickelten R. Belcher und Mitarbeiter aus Birmingham eine multiplikative Methode. Bei dieser Methode wird eine Folge von Reaktionen durchgeführt, an die sich eine Titration des Endprodukts anschließt. Im Folgenden wird das Verfahren ausführlich beschrieben.

Schritt 1: Zu einer vorgegebenen kleinen Menge ($\approx 2 \text{ cm}^3$) einer kalten, angesäuerten Lösung, die Spuren Mengen von Bi^{3+} enthält, werden in der Kälte 50 mg Kaliumhexathiocyanatochromat(III) ($\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$) gegeben; dies führt zu einer praktisch quantitativen Fällung des Bismuts.

2.3 Stellen Sie die ausgeglichene Netto-Ionengleichung dieser Reaktion auf.

Schritt 2: Der Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und mit 5 cm^3 einer 10 %igen Natriumhydrogencarbonatlösung behandelt. Bei dieser Behandlung wird der ursprüngliche Niederschlag in einen Niederschlag von Oxobismut(III)-carbonat $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ umgewandelt, wobei Hexathiocyanatochromat(III)-Ionen in die Lösung freigesetzt werden.

2.4 Stellen Sie die ausgeglichene Netto-Ionengleichung dieser Reaktion auf.

Schritt 3: Das schwach angesäuerte Filtrat wird in einen Scheidetrichter überführt und mit 0.5 cm^3 einer gesättigten Iodlösung in Chloroform versetzt; anschließend wird das Gemisch kräftig geschüttelt. Iod oxidiert den Liganden des Komplexions zu ICN und Sulfat-Ionen.

2.5 Stellen Sie die ausgeglichene Netto-Ionengleichung dieser Reaktion auf.

Schritt 4: Nach 5 Minuten werden dem Gemisch 4 cm^3 einer 2 M H_2SO_4 -Lösung zugesetzt. Das Ansäuern führt zu einer Komproportionierungsreaktion, bei der molekulares Iod freigesetzt wird.

2.6 Stellen Sie die ausgeglichene Netto-Ionengleichung der beim Ansäuern ablaufenden Reaktion auf.

Schritt 5: Das Iod wird mit 4 Portionen Chloroform quantitativ extrahiert. Die wässrige Phase wird in einen Kolben überführt und mit 1 cm^3 Bromwasser versetzt; anschließend wird das Gemisch 5 Minuten lang durchmischt.

2.7 Stellen Sie die ausgeglichenen Netto-Ionengleichungen der bei der Zugabe von Bromwasser ablaufenden Reaktionen auf. Beachten Sie, dass überschüssiges Brom mit Cyanwasserstoff zu BrCN reagieren kann und Iodid zu IO_3^- oxidiert wird.

Schritt 6: Zur Entfernung des überschüssigen molekularen Broms werden dem Gemisch 3 cm^3 90 %ige Methansäure (Ameisensäure) zugesetzt.

2.8 Stellen Sie die ausgeglichene Netto-Ionengleichung dieser Reaktion auf.

Schritt 7: Zur schwach sauren Lösung wird Kaliumiodid im Überschuss (1.5 g) gegeben.

2.9 Stellen Sie die ausgeglichenen Netto-Ionengleichungen der bei der Zugabe von KI ablaufenden Reaktionen auf. Berücksichtigen Sie dabei, dass Iodid mit BrCN in ähnlicher Weise wie mit ICN unter Bildung von molekularem Iod reagiert.

Schritt 8: Die erhaltene Lösung wird mit einer $0.00200 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Maßlösung titriert. Aus den so erhaltenen Ergebnissen wird der Bismutgehalt der zur Analyse entnommenen Probe berechnet.

2.10 a) Wie viele Mol Thiosulfat entsprechen 1 mol Bismut in der ursprünglichen Probe?

b) Welche kleinste Masse an Bismut kann mit dieser Methode bestimmt werden (nehmen Sie an, dass eine zuverlässige Bestimmung mindestens 1 cm^3 der $0.00200 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Maßlösung erfordert)?

2.11 Um welchen Faktor ist die soeben beschriebene multiplikative Methode empfindlicher als die gravimetrische Methode nach Berg?

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

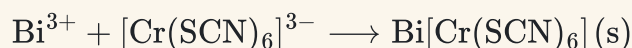
Antworten

- **2.1(a)** Kation: **8-Hydroxychinolinium**, $\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}^+$, Oc1cccc2ccc[nH+]c12: am Ringstickstoff protoniertes Chinolin mit einer OH-Gruppe an Position 8. Anion: **Tetraiodobismutat(III)**, $[\text{BiI}_4]^-$, $[\text{Bi}-](\text{I})(\text{I})(\text{I})\text{I}$: ein zentrales Bi-Atom, das an vier Iodatome gebunden ist, mit einer Gesamtladung von -1 .

- **2.1(b)** Die Oxidationszahl von Bi ist $+3$.

- **2.2** 12.1 mg Bi .

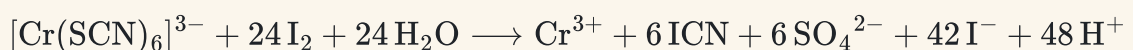
- **2.3**



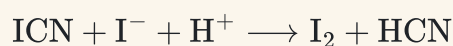
- **2.4**



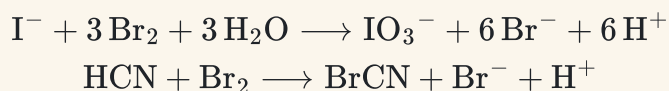
- **2.5**



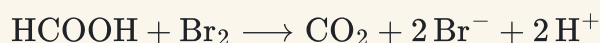
- **2.6**



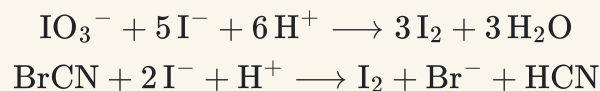
• 2.7



• 2.8



• 2.9



• 2.10(a) 228 mol thiosulphate per mol Bi.

• 2.10(b) $1.83 \times 10^{-3} \text{ mg Bi} = 1.83 \mu\text{g Bi}$.

• 2.11 $6.61 \times 10^3 \text{ Mal}$.

Die Namen und SMILES der in diesen Gleichungen vorkommenden Spezies sind am Ende der Lösung zusammengestellt.

Lösung

Für die Berechnungen wird $M(\text{Bi}) = 209.0 \text{ g mol}^{-1}$ verwendet. Die angegebene relative Formelmasse entspricht einer molaren Masse des Niederschlags von 862.7 g mol^{-1} .

2.1(a) Strukturen der Ionen

Das Kation ist **8-Hydroxychinolinium**, Oc1cccc2ccc[nH+]c12.

Zeichnen Sie dazu die beiden kondensierten aromatischen Sechsringe des Chinolins. Der Stickstoff befindet sich an Position 1 im Pyridinring; binden Sie ein Wasserstoffatom an diesen Stickstoff und versehen Sie ihn mit einer positiven Ladung. Binden Sie eine neutrale Hydroxygruppe an das Kohlenstoffatom 8 des Benzolrings. Das kondensierte aromatische Gerüst ist planar. Die Protonierung erfolgt am Stickstoff; der phenolische Sauerstoff behält sein Wasserstoffatom.

Das Anion ist **Tetraiodobismutat(III)**, [Bi-](I)(I)(I)I.

Seine Lewis-Struktur zeigt ein zentrales Bi-Atom mit vier Bi-I-Einfachbindungen, einem freien Elektronenpaar am Bi und einer Gesamtladung von -1 . Jedes Iodatome besitzt drei freie Elektronenpaare. Setzen Sie das Ion in eckige Klammern und schreiben Sie die negative Ladung außerhalb der Klammern. Damit werden die Verknüpfung der Atome und die Elektronenbilanz beschrieben; aus der Verhältnisformel lässt sich die genaue Koordinationsgeometrie des Salzes im Festkörper nicht ableiten.

Die negative Formalladung, die Bi in dieser kovalenten SMILES-Darstellung zugeordnet wird, ist **nicht** seine Oxidationszahl.

2.1(b) Oxidationszahl von Bismut

Jeder Iodidligand hat die Oxidationszahl -1 . Ist die Oxidationszahl von Bi gleich x , so gilt

$$x + 4(-1) = -1,$$

also

$$x = +3.$$

2.2 Gravimetrische Nachweisgrenze

Jede Formeleinheit des Niederschlags enthält ein Bi-Atom. Der Massenanteil an Bismut beträgt daher

$$w_{\text{Bi}} = \frac{209.0}{862.7} = 0.2423.$$

Somit enthält die kleinste messbare Niederschlagsmasse von 50.0 mg eine Bismutmasse von

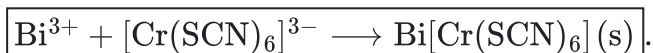
$$m_{\text{Bi,min}} = (50.0 \text{ mg}) \frac{209.0}{862.7} = \boxed{12.1 \text{ mg}}.$$

2.3 Fällung mit Hexathiocyanatochromat(III)

Chrom liegt in der Oxidationsstufe +3 vor, und jeder der sechs Thiocyanatliganden trägt die Ladung −1. Der Komplex hat daher die Ladung

$$+3 + 6(-1) = -3.$$

Er verbindet sich mit Bi^{3+} im Verhältnis 1 : 1 zum neutralen, unlöslichen Salz:

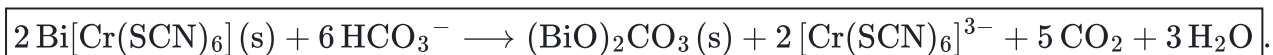


Somit bringt jedes Mol gefällten Bismuts **sechs Mol Thiocyanatliganden** in die nachfolgenden Reaktionen ein. Durch das Waschen wird das überschüssige lösliche Fällungsreagenz entfernt.

2.4 Umwandlung in Oxobismut(III)-carbonat

Hydrogencarbonat wandelt den bismuthaltigen Feststoff in $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ um, während der Chromkomplex unverändert in Lösung geht. Überschüssiges Hydrogencarbonat neutralisiert außerdem die bei der Bildung der Oxobismut-Einheiten entstehende Säure.

Der Ausgleich von Bismut, den Komplexionen, Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenstoff und Ladung ergibt



Beide Seiten haben die Gesamtladung −6. Zwei Mol des ursprünglichen Niederschlags setzen zwei Mol des Komplexanions frei, sodass das Verhältnis 1 : 1 zwischen dem ursprünglich vorhandenen Bi und dem zurückgewonnenen Chromkomplex erhalten bleibt.

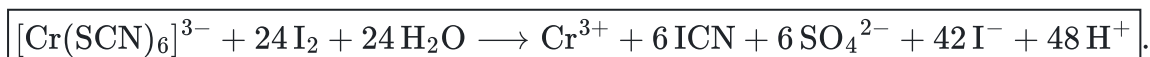
2.5 Oxidation der Thiocyanatliganden durch Iod

Bei jedem Thiocyanatliganden wird der Schwefel zu Sulfat umgesetzt, während Kohlenstoff und Stickstoff Iodcyan bilden.

Zunächst wird die Reaktion für einen Liganden ausgeglichen. Vier Wassermoleküle liefern die vier Sauerstoffatome des Sulfats, und acht Protonen gleichen den Wasserstoff aus. Der Ladungsausgleich erfordert dann sieben Iodid-Ionen. Zusammen mit dem Iodat im Iodcyan werden dafür vier Iodmoleküle benötigt:



Jeder Komplex enthält sechs Liganden, und Chrom bleibt in der Oxidationsstufe +3. Somit gilt

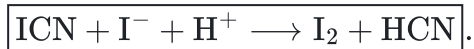


Pro Mol ursprünglich vorhandenen Bismuts entstehen dabei



2.6 Reaktion beim Ansäuern

Iodcyan reagiert mit Iodid unter Freisetzung von molekularem Iod. Die Säure wandelt das Cyanidfragment in Cyanwasserstoff um:



Die sechs Mol Iodcyan verbrauchen daher sechs der 42 Mol Iodid. Pro Mol ursprünglich vorhandenen Bi enthält die wässrige Lösung nun

$$42 - 6 = 36 \text{ mol Iodide}$$

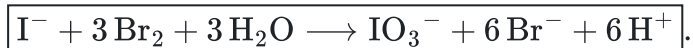
und

$$6 \text{ mol HCN}.$$

Das hier gebildete molekulare Iod wird anschließend zusammen mit etwaigem überschüssigem Iod aus Schritt 3 in Chloroform extrahiert. Es wird daher **bei der abschließenden Titration nicht erfasst**.

2.7 Reaktionen mit Bromwasser

Iodid wird von der Oxidationsstufe -1 zur Oxidationsstufe $+5$ im Iodat oxidiert und gibt dabei sechs Elektronen ab. Drei Brommoleküle nehmen diese sechs Elektronen auf:



Auch Cyanwasserstoff reagiert mit Brom, wobei Bromcyan entsteht:



Somit liegen pro Mol ursprünglich vorhandenen Bismuts nun folgende analytisch relevanten Produkte vor:

$$36 \text{ mol Iodate} \quad \text{und} \quad 6 \text{ mol cyanogen bromide}.$$

2.8 Entfernung von überschüssigem Brom

Ameisensäure wird zu Kohlenstoffdioxid oxidiert. Die Oxidationszahl ihres Kohlenstoffatoms ändert sich von $+2$ auf $+4$, wodurch die zwei Elektronen geliefert werden, die zur Reduktion eines Brommoleküls benötigt werden:



Durch die Entfernung des überschüssigen Broms wird verhindert, dass dieses bei der Zugabe von Kaliumiodid zusätzliches Iod freisetzt.

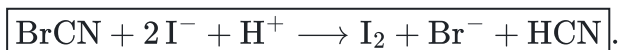
2.9 Freisetzung von Iod durch zugesetztes Iodid

Iodat reagiert in saurer Lösung mit Iodid:



Somit entstehen aus jedem Mol Iodat drei Mol molekulares Iod.

Auch Bromcyan oxidiert Iodid. Sein Brom wird zu Bromid, und sein Cyanidfragment wird zu Cyanwasserstoff:



Jedes Mol Bromcyan liefert daher ein Mol molekulares Iod.

2.10(a) Thiosulfatäquivalent von Bismut

Die vollständige Bilanz pro Mol ursprünglich vorhandenen Bismuts lautet:

Stufe	Aus 1 mol ursprünglich vorhandenem Bi erhaltene Stoffmengen
Rückgewinnung des Chromkomplexes	1 mol $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$, mit sechs Thiocyanatliganden
Oxidation durch Iod	6 mol $\text{ICN} + 42 \text{ mol } \text{I}^-$
Ansäuern und Extraktion des Iods	6 mol $\text{HCN} + 36 \text{ mol } \text{I}^-$ verbleiben
Behandlung mit Brom	6 mol $\text{BrCN} + 36 \text{ mol } \text{IO}_3^-$
Zugabe von überschüssigem Iodid	$6 + 3(36) = 114 \text{ mol } \text{I}_2$

Die Reaktionsgleichung der Iod-Thiosulfat-Titration lautet



Jedes Mol Iod verbraucht zwei Mol Thiosulfat. Daher gilt

$$\frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{n(\text{Bi})} = 2[6 + 3(36)] = \boxed{228}.$$

Gleichbedeutend damit liefert jeder Thiocyanatligand letztlich 19 Iodmoleküle und verbraucht 38 Thiosulfat-Ionen; sechs Liganden ergeben $6(38) = 228$.

2.10(b) Nachweisgrenze der multiplikativen Methode

Das Mindestvolumen der Maßlösung beträgt

$$1 \text{ cm}^3 = 1 \times 10^{-3} \text{ L}.$$

Die entsprechende Stoffmenge an Thiosulfat ist

$$n_{\min}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.00200 \text{ mol L}^{-1})(1 \times 10^{-3} \text{ L}) = 2.00 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

Daher gilt

$$n_{\min}(\text{Bi}) = \frac{2.00 \times 10^{-6}}{228} = 8.77 \times 10^{-9} \text{ mol}.$$

Die kleinste Bismutmasse beträgt

$$\begin{aligned} m_{\min}(\text{Bi}) &= (8.77 \times 10^{-9} \text{ mol})(209.0 \text{ g mol}^{-1}) \\ &= 1.83 \times 10^{-6} \text{ g} \\ &= \boxed{1.83 \times 10^{-3} \text{ mg} = 1.83 \mu\text{g}}. \end{aligned}$$

2.11 Relative Empfindlichkeit

Die Empfindlichkeit wird hier anhand der Kehrwerte der Nachweisgrenzen verglichen. Der Verbesserungsfaktor beträgt

$$F = \frac{m_{\min, \text{Berg}}}{m_{\min, \text{multiplikative}}}.$$

Mit den ungerundeten berechneten Massen ergibt sich

$$F = \frac{12.1131 \text{ mg}}{0.00183333 \text{ mg}} = 6607.16.$$

Somit ist die multiplikative Methode

6.61×10^3 Mal empfindlicher.

Namen und SMILES der an den Reaktionen beteiligten Spezies

Die nachstehenden Koordinations-SMILES für Chrom verwenden die übliche N-gebundene, oktaedrische Darstellung: Sechs Stickstoffdonoratome der Thiocyanatliganden umgeben das Chromatom. Die Pfeile codieren Donor-Metall-Bindungen, jedoch nicht die oktaedrische Geometrie. Durch Punkte getrennte SMILES für ionische Feststoffe beschreiben die Zusammensetzung der Formeleinheit und nicht deren Kristallgitter.

Spezies	Name	SMILES
$[\text{C}_9\text{H}_6(\text{OH})\text{NH}][\text{BiI}_4]$	8-Hydroxychinoliniumtetraiodobismutat(III)	<chem>Oc1cccc2ccc[nH+]c12.[Bi-](I)(I)(I)I</chem>
Bi^{3+}	Bismut(III)-Ion	<chem>[Bi+3]</chem>
Cr^{3+}	Chrom(III)-Ion	<chem>[Cr+3]</chem>
SCN^-	Thiocyanat-Ion	<chem>N#[S-]</chem>
$[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$	Hexathiocyanatochromat(III)-Ion	<chem>[Cr+3](<-N#[S-])(<-N#[S-])(<-N#[S-])(<-N#[S-])(<-N#[S-])(<-N#[S-])</chem>
$\text{Bi}[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$	Bismut(III)-hexathiocyanatochromat(III)	<chem>[Bi+3].[Cr+3](<-N#[S-])(<-N#[S-])(<-N#[S-])(<-N#[S-])(<-N#[S-])(<-N#[S-])</chem>
HCO_3^-	Hydrogencarbonat-Ion	<chem>O=C(O)[O-]</chem>
$(\text{BiO})_2\text{CO}_3$	Oxobismut(III)-carbonat	<chem>[Bi+3].[Bi+3].[O-2].[O-2].[O-]C(=O)[O-]</chem>
CO_2	Kohlenstoffdioxid	<chem>O=C=O</chem>
H_2O	Wasser	<chem>O</chem>
I_2	Molekulares Iod	<chem>II</chem>
I^-	Iodid-Ion	<chem>[I-]</chem>
H^+	Wasserstoff-Ion	<chem>[H+]</chem>
SO_4^{2-}	Sulfat-Ion	<chem>[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>
ICN	Iodcyan	<chem>IC#N</chem>
HCN	Cyanwasserstoff	<chem>C#N</chem>
Br_2	Molekulares Brom	<chem>BrBr</chem>
Br^-	Bromid-Ion	<chem>[Br-]</chem>
BrCN	Bromcyan	<chem>BrC#N</chem>
IO_3^-	Iodat-Ion	<chem>[O-]I(=O)=O</chem>
HCOOH	Methansäure (Ameisensäure)	<chem>C(=O)O</chem>
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Thiosulfat-Ion	<chem>[O-]S(=O)(=O)[S-]</chem>
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	Tetrathionat-Ion	<chem>[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]</chem>
CHCl_3	Chloroform	<chem>ClC(Cl)Cl</chem>
H_2SO_4	Schwefelsäure	<chem>OS(=O)(=O)O</chem>

Spezies	Name	SMILES
K ⁺	Kalium-Ion, ein nicht an der Reaktion beteiligtes Gegenion	[K+]
Na ⁺	Natrium-Ion, ein nicht an der Reaktion beteiligtes Gegenion	[Na+]

Die Halogenacyane und Cyanwasserstoff weisen eine lineare Anordnung der Schweratome auf. Für die hier verwendeten Spezies ist keine stereochemische Spezifikation erforderlich.

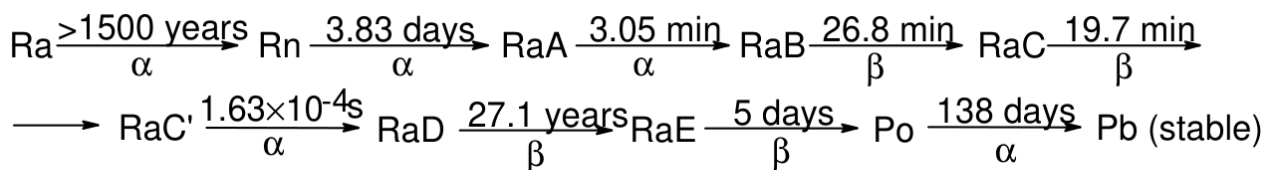
Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 3: Die Avogadro-Zahl aus dem Zerfall von Radium

Im Jahr 1908 maßen Rutherford und H.Geiger gemeinsam die Emissionsrate von α -Teilchen (x) durch Radium (in der Natur ist dieses Element durch ein einziges Nuklid, $^{226}_{88}\text{Ra}$, vertreten) und stellten fest, dass 1.00 g Radium pro Sekunde $x = 3.42 \times 10^{10}$ α -Teilchen emittiert.

Im Jahr 1911 maßen Rutherford und der amerikanische Physikochemiker B.Boltwood die Bildungsrate von Helium aus Radium. Dieses Experiment ermöglichte die Bestimmung des genauesten damals verfügbaren Wertes der Avogadro-Zahl, da das molare Volumen eines idealen Gases bereits gut bekannt war. Hierzu wurde eine von Zerfallsprodukten gereinigte Radiumsalzprobe, die $m = 192$ mg Ra enthielt, in eine Apparatur eingebracht und das Volumen des entstandenen Heliums gemessen. Nach 83 Versuchstagen ($t = 83.0$ Tage) waren 6.58 mm^3 He aufgefangen worden ($V_{\text{He}} = 6.58 \text{ mm}^3$, umgerechnet auf 0°C und 1 atm).

Zum Verständnis der Ergebnisse dieses Experiments benötigen wir das unten dargestellte kinetische Schema des radioaktiven Zerfalls von Ra (die Halbwertszeiten stehen über den Pfeilen, die Zerfallsart unter den Pfeilen).



(RaA - RaE sind Zwischenprodukte des Radonzerfalls).

3.1 Schreiben Sie die ersten sechs radioaktiven Zerfälle in moderner Schreibweise unter Angabe der Ordnungs- und Massenzahlen aller beteiligten Kerne auf.

In einer groben ersten Näherung können die Halbwertszeiten aller Zerfallsprodukte des Radiums mit Ausnahme von RaD und Po gegenüber der Messdauer t als vernachlässigbar angenommen werden. Führen Sie mit dieser Näherung die folgenden Berechnungen durch.

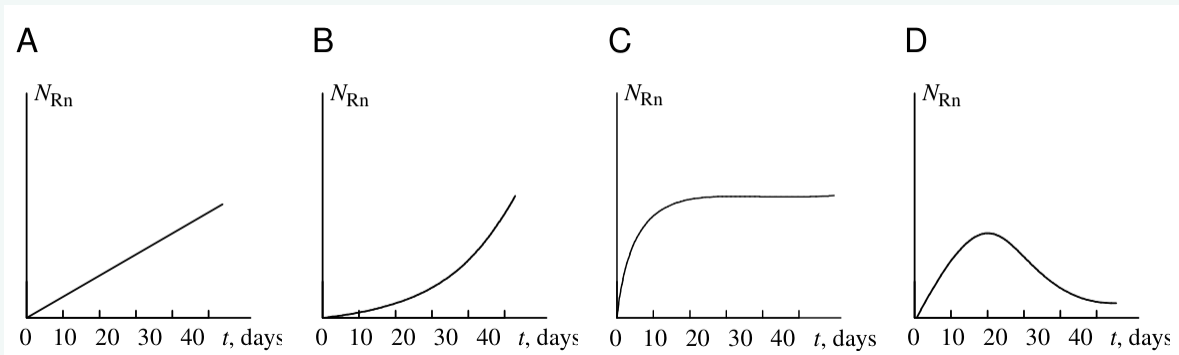
3.2 a) Wie viele Heliumatome waren nach 83 Tagen aus jedem zerfallenen Radiumatom entstanden?

b) Wie viele Heliumatome entstanden insgesamt während des Experiments?

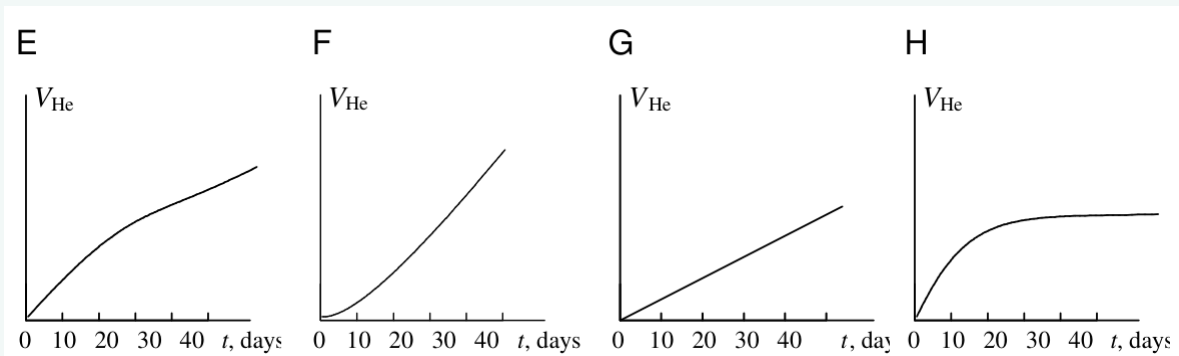
3.3 Berechnen Sie aus den obigen Daten einen Näherungswert für die Avogadro-Zahl.

Für eine genauere Berechnung der Avogadro-Zahl darf die Halbwertszeit von Radon, $T_{1/2}(\text{Rn}) = 3.83$ Tage, nicht vernachlässigt werden, da sie mit der Versuchsdauer t vergleichbar ist und bis zum Ende des Experiments nicht alle Radonatome zerfallen waren.

3.4 Wählen Sie aus den unten angegebenen Diagrammen dasjenige aus, das die Zeitabhängigkeit der Anzahl N_{Rn} der Radonatome während des Experiments darstellt.



3.5 Wählen Sie aus den unten angegebenen Diagrammen dasjenige aus, das die Zeitabhängigkeit des Heliumvolumens während des Experiments zeigt.



3.6 Wählen Sie die Beziehung zwischen der Zerfallskonstante k eines beliebigen Nuklids und seiner Halbwertszeit $T_{1/2}$ aus.

3.7 a) Verwenden Sie das verkürzte kinetische Schema



(wobei k_1 und k_2 die Geschwindigkeitskonstanten der entsprechenden Reaktionen sind) und das in Frage 4 ausgewählte Diagramm, um eine Beziehung zwischen der Anzahl der Radonatome am Ende des Experiments N'_{Rn} und der Anzahl der Radiumatome N_{Ra} aufzustellen.

b) Berechnen Sie N'_{Rn} mithilfe der oben angegebenen Zerfallsrate von Radium ($x = 3.42 \times 10^{10}$ α -Teilchen pro Gramm Radium und Sekunde).

3.8 Wie viele Heliumatome könnten aus den am Ende des Experiments verbliebenen Radonatomten N'_{Rn} entstehen, wenn alle diese Atome zu RaD zerfallen wären?

3.9 Berechnen Sie mithilfe der Lösungen der obigen Fragen eine bessere Näherung für:

- die Anzahl der entstandenen Heliumatome;
- die Avogadro-Zahl.

Antworten

- **3.1:** Die ersten sechs Zerfälle sind $\alpha, \alpha, \alpha, \beta^-, \beta^-, \alpha$; dabei entstehen nacheinander $^{222}_{86}\text{Rn}$, $^{218}_{84}\text{Po}$, $^{214}_{82}\text{Pb}$, $^{214}_{83}\text{Bi}$, $^{214}_{84}\text{Po}$ und $^{210}_{82}\text{Pb}$. Die ausgeglichenen Gleichungen sind unten angegeben.
- **3.2(a):** 4 Heliumatome pro zerfallenem Radiumatom.
- **3.2(b):** 1.88×10^{17} Heliumatome.
- **3.3:** $N_A \approx 6.41 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- **3.4:** Diagramm C.
- **3.5:** Diagramm F.
- **3.6:** $k = \ln 2 / T_{1/2}$.
- **3.7(a):** $k_1 N_{\text{Ra}} \approx k_2 N'_{\text{Rn}}$, also $N'_{\text{Rn}} \approx (k_1 / k_2) N_{\text{Ra}}$.
- **3.7(b):** $N'_{\text{Rn}} = 3.13 \times 10^{15}$ Radonatome.
- **3.8:** $3 N'_{\text{Rn}} = 9.40 \times 10^{15}$ zusätzliche Heliumatome.
- **3.9(a):** 1.79×10^{17} Heliumatome.
- **3.9(b):** $N_A \approx 6.09 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Die Zahlenwerte der Avogadro-Konstante wurden mit $V_m = 22.4 \text{ L mol}^{-1}$ bei 0°C und 1 atm berechnet.

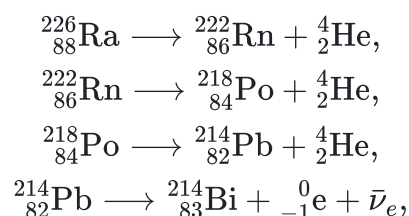
Lösung

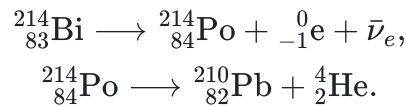
3.1 — Die ersten sechs radioaktiven Zerfälle

Bei einem α -Zerfall nimmt die Massenzahl um vier und die Ordnungszahl um zwei ab. Bei einem β^- -Zerfall bleibt die Massenzahl unverändert und die Ordnungszahl nimmt um eins zu. Die schrittweise Anwendung dieser Regeln ergibt:

Historische Bezeichnung	Modernes Nuklid	Name
Ra	$^{226}_{88}\text{Ra}$	Radium-226
Rn	$^{222}_{86}\text{Rn}$	Radon-222
RaA	$^{218}_{84}\text{Po}$	Polonium-218
RaB	$^{214}_{82}\text{Pb}$	Blei-214
RaC	$^{214}_{83}\text{Bi}$	Bismut-214
RaC'	$^{214}_{84}\text{Po}$	Polonium-214
RaD	$^{210}_{82}\text{Pb}$	Blei-210

Die ausgeglichenen Kernreaktionsgleichungen lauten





Hier ist $\bar{\nu}_e$ ein Elektron-Antineutrino. In jeder Gleichung bleiben die Massenzahl und die elektrische Ladung erhalten.

Ein α -Teilchen ist ein Helium-4-Kern, ${}^4\text{He}^{2+}$, SMILES [4He+2]. Nach Aufnahme zweier Elektronen wird daraus ein neutrales Helium-4-Atom, ${}^4\text{He}$, SMILES [4He]. Somit trägt jedes emittierte α -Teilchen ein Atom zum aufgefangenen Helium bei.

3.2(a) — Heliumatome pro zerfallenem Radiumatom

In der ersten Näherung erfolgen die Umwandlungen von Radium zu RaD praktisch augenblicklich. In diesem Abschnitt der Zerfallsreihe treten vier α -Zerfälle auf:

- Radium-226 zu Radon-222.
- Radon-222 zu Polonium-218.
- Polonium-218 zu Blei-214.
- Polonium-214 zu Blei-210.

RaD hat eine Halbwertszeit von 27.1 Jahren, die wesentlich länger als 83 Tage ist, sodass sein weiterer Zerfall bei dieser Genauigkeit vernachlässigt wird. Folglich gilt:

4 Heliumatome pro zerfallenem Radiumatom.

3.2(b) — Gesamtzahl der Heliumatome in der ersten Näherung

Die Halbwertszeit von Radium beträgt mehr als 1500 Jahre, sodass seine Aktivität während der 83 Tage praktisch konstant bleibt. Die Zerfallsrate des Radiums in der Probe ist

$$R = mx = (0.192 \text{ g})(3.42 \times 10^{10} \text{ g}^{-1}\text{s}^{-1}) = 6.5664 \times 10^9 \text{ s}^{-1}.$$

Die Versuchsdauer beträgt

$$t = 83.0 \times 24 \times 3600 = 7.1712 \times 10^6 \text{ s}.$$

Die Anzahl der zerfallenden Radiumatome ist daher

$$D = Rt = (6.5664 \times 10^9)(7.1712 \times 10^6) = 4.708896768 \times 10^{16}.$$

Multiplikation mit vier ergibt

$$N_{\text{He}}^{(0)} = 4D = 1.8835587072 \times 10^{17},$$

oder auf drei signifikante Stellen gerundet

$N_{\text{He}}^{(0)} = 1.88 \times 10^{17} \text{ Atome.}$
--

3.3 — Erste Näherung für die Avogadro-Zahl

Mit dem üblichen molaren Volumen eines idealen Gases unter den angegebenen Bedingungen gilt

$$V_m = 22.4 \text{ L mol}^{-1}, \quad V_{\text{He}} = 6.58 \text{ mm}^3 = 6.58 \times 10^{-6} \text{ L}.$$

Die Stoffmenge des aufgefangenen Heliums beträgt

$$n_{\text{He}} = \frac{V_{\text{He}}}{V_m} = \frac{6.58 \times 10^{-6}}{22.4} = 2.9375 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

Somit ergibt sich

$$N_A^{(0)} = \frac{N_{\text{He}}^{(0)}}{n_{\text{He}}} = \frac{1.8835587072 \times 10^{17}}{2.9375 \times 10^{-7}} = \boxed{6.41 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}.$$

3.4 — Zeitabhängigkeit des Radonbestands

Zu Beginn enthält die gereinigte Probe kein Radon. Radium liefert Radon mit der annähernd konstanten Rate R , während Radon mit der Rate $k_2 N_{\text{Rn}}$ zerfällt. Daher gilt

$$\frac{dN_{\text{Rn}}}{dt} = R - k_2 N_{\text{Rn}}, \quad N_{\text{Rn}}(0) = 0.$$

Die Lösung lautet

$$N_{\text{Rn}}(t) = \frac{R}{k_2} (1 - e^{-k_2 t}).$$

Der Radonbestand beginnt bei null, nimmt mit stetig abnehmender Steigung zu und nähert sich dem Plateau R/k_2 . Das richtige Diagramm ist somit

☐ C.

3.5 — Zeitabhängigkeit des Heliumvolumens

Jeder Radiumzerfall liefert sofort ein Heliumatom. Jeder Radonzerfall liefert zusammen mit den nachfolgenden Zerfällen der kurzlebigen Zwischenprodukte bis zu RaD drei weitere. Somit gilt

$$\frac{dN_{\text{He}}}{dt} = R + 3k_2 N_{\text{Rn}} = R (4 - 3e^{-k_2 t}).$$

Die Heliumbildungsrate steigt vom Anfangswert R auf $4R$, sobald der Radonbestand sein Gleichgewicht erreicht. Insbesondere gilt

$$\frac{d^2 N_{\text{He}}}{dt^2} = 3Rk_2 e^{-k_2 t} > 0.$$

Das Heliumvolumen ist proportional zu N_{He} ; seine Kurve steigt daher mit einer Krümmung nach oben an und verläuft schließlich nahezu linear. Das passende Diagramm ist

☐ F.

Die idealisierte Kurve hat eine von null verschiedene Anfangssteigung, weil Radium selbst von Beginn an α -Teilchen emittiert.

3.6 — Zerfallskonstante und Halbwertszeit

Der radioaktive Zerfall folgt dem Gesetz

$$N(t) = N(0)e^{-kt}.$$

Nach einer Halbwertszeit gilt

$$\frac{N(T_{1/2})}{N(0)} = \frac{1}{2} = e^{-kT_{1/2}}.$$

Durch Logarithmieren erhält man

$$\boxed{k = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}}.$$

3.7(a) — Beziehung zwischen Radon- und Radiumbestand

Die Radonbildungsrate ist

$$R = k_1 N_{\text{Ra}}.$$

Unter der Annahme eines konstanten Bestands des Mutternuklids lautet die Beziehung für eine endliche Zeit

$$N'_{\text{Rn}} = \frac{k_1 N_{\text{Ra}}}{k_2} (1 - e^{-k_2 t}).$$

Nach 83.0 Tagen gilt

$$e^{-k_2 t} = 2^{-83.0/3.83} = 2.99 \times 10^{-7},$$

sodass Radon praktisch sein Gleichgewichtsplateau erreicht hat. Bildungs- und Zerfallsrate sind folglich gleich:

$$k_1 N_{\text{Ra}} \approx k_2 N'_{\text{Rn}},$$

oder

$$N'_{\text{Rn}} \approx \frac{k_1}{k_2} N_{\text{Ra}}.$$

3.7(b) — Anzahl der verbliebenen Radonatome

Die Zerfallskonstante von Radon beträgt

$$k_2 = \frac{\ln 2}{3.83 \times 86400 \text{ s}} = 2.09466 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}.$$

Daher gilt

$$N'_{\text{Rn}} \approx \frac{R}{k_2} = \frac{6.5664 \times 10^9 \text{ s}^{-1}}{2.09466 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}} = \boxed{3.13 \times 10^{15} \text{ Atome}}.$$

Die Berücksichtigung des Faktors für die endliche Versuchsdauer lässt dieses gerundete Ergebnis unverändert.

3.8 — Noch aus dem verbliebenen Radon gewinnbares Helium

Zwischen Radon-222 und RaD treten drei α -Zerfälle auf. Daher würde jedes verbliebene Radonatom bei seinem Zerfall bis zu RaD drei zusätzliche Heliumatome liefern.

Mit dem ungerundeten Radonbestand ergibt sich

$$N_{\text{He,additional}} = 3N'_{\text{Rn}} = 3(3.13483 \times 10^{15}) = \boxed{9.40 \times 10^{15} \text{ Atome}}.$$

Das anfängliche α -Teilchen aus dem Zerfall von Radium zu Radon wurde bereits emittiert und wird daher in dieser zusätzlichen Ausbeute nicht mitgezählt.

3.9(a) — Verbesserte Anzahl der entstandenen Heliumatome

In der ersten Näherung wurden für jeden Radiumzerfall vier Heliumatome gezählt. Damit wurden für jedes am Ende noch vorhandene Radonatom drei noch nicht entstandene Heliumatome mitgezählt.

Durch Abziehen dieser noch ausstehenden Heliumbildung erhält man

$$N_{\text{He}} = 4Rt - 3N'_{\text{Rn}}.$$

Zahlenmäßig ergibt sich

$$N_{\text{He}} = 1.8835587072 \times 10^{17} - 9.4044986 \times 10^{15} = 1.7895137 \times 10^{17}.$$

Somit gilt

$$N_{\text{He}} = 1.79 \times 10^{17} \text{ Atome.}$$

3.9(b) — Verbesserte Avogadro-Konstante

Die gemessene Stoffmenge des Heliums bleibt $2.9375 \times 10^{-7} \text{ mol}$. Daher gilt

$$N_A = \frac{N_{\text{He}}}{n_{\text{He}}} = \frac{1.7895137 \times 10^{17}}{2.9375 \times 10^{-7}} = \boxed{6.09 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}.$$

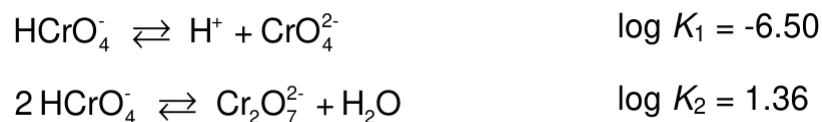
Damit wird die endliche Lebensdauer von Radon berücksichtigt, während die Näherungen der Aufgabe für die übrigen Zerfallsprodukte beibehalten werden.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

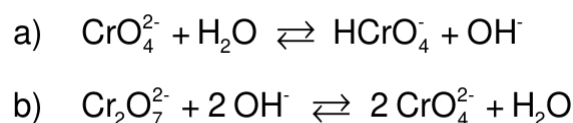
Aufgabe 4: Chromat-Dichromat-Gleichgewichte und Fällung

Die Fällung wird in klassischen Methoden der quantitativen und qualitativen Analyse häufig zur Trennung von Ionen eingesetzt. Die Möglichkeit einer Trennung wird durch die Gleichgewichtskonzentrationen aller Spezies in der zu analysierenden Lösung bestimmt.

Kaliumdichromat ist eines der am häufigsten verwendeten Fällungsreagenzien. In wässrigen Lösungen von Cr(VI) stellen sich die folgenden Gleichgewichte ein.



4.1 Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstanten



Das Ionenprodukt des Wassers beträgt $K_W = 1.0 \times 10^{-14}$.

4.2 In welche Richtung verschiebt sich das Gleichgewicht 1b bei Zugabe der folgenden Reagenzien zur wässrigen Kaliumdichromatlösung?

- a) KOH
- b) HCl
- c) BaCl₂
- d) H₂O

Das Löslichkeitsprodukt von BaCrO₄ beträgt 1.2×10^{-10} . BaCr₂O₇ ist gut in Wasser löslich.

4.3 Berechnen Sie den pH-Wert der folgenden Lösungen

- a) 0.010 M K_2CrO_4
 b) 0.010 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
 c) 0.010 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 0.100 \text{ M CH}_3\text{COOH}$

Die Dissoziationskonstante der Essigsäure beträgt $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$.

4.4 Berechnen Sie die Gleichgewichtskonzentrationen der folgenden Ionen in der Lösung von $0.010 \text{ M K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 0.100 \text{ M CH}_3\text{COOH}$

- a) CrO_4^{2-}
 b) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Pb^{2+} und Ag^+ bilden mit Chromat- und Dichromationen schwer lösliche Verbindungen.

Die Löslichkeitsprodukte dieser Verbindungen sind nachstehend angegeben.

PbCrO_4	$K_{s1} = 1.2 \times 10^{-14}$
Ag_2CrO_4	$K_{s2} = 1.3 \times 10^{-12}$
$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$K_{s3} = 1.1 \times 10^{-10}$

Zu einer wässrigen Lösung einer Mischung aus $1.0 \times 10^{-3} \text{ M Pb(NO}_3)_2$ und $2.0 \times 10^{-4} \text{ M AgNO}_3$ wurde das gleiche Volumen einer 0.020 M -Lösung von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in $0.200 \text{ M CH}_3\text{COOH}$ gegeben.

- 4.5** a) Wird Pb^{2+} gefällt?
 b) Wird Ag^+ gefällt?
 c) Wird dadurch eine quantitative Trennung der Pb^{2+} - und Ag^+ -Ionen erreicht?

Eine quantitative Fällung ist erreicht, wenn die Restkonzentration des zu fällenden Ions nicht höher als $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ ist.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **4.1(a):** $K = 3.2 \times 10^{-8}$.
- **4.1(b):** $K = 4.4 \times 10^{13}$.
- **4.2(a):** Nach rechts, in Richtung Chromat.
- **4.2(b):** Nach links, in Richtung Dichromat.
- **4.2(c):** Nach rechts, da Bariumchromat ausfällt.
- **4.2(d):** Nach rechts; die Verdünnung erhöht den pH-Wert und vergrößert den Anteil des als Chromat vorliegenden Chrms.
- **4.3(a):** $\text{pH} = 9.25$.
- **4.3(b):** $\text{pH} = 4.20$.
- **4.3(c):** $\text{pH} = 2.87$.
- **4.4(a):** $[\text{CrO}_4^{2-}] = 3.0 \times 10^{-6} \text{ M}$.
- **4.4(b):** $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 3.7 \times 10^{-3} \text{ M}$.
- **4.5(a):** Ja, als Blei(II)-chromat, PbCrO_4 .

- **4.5(b):** Nein; weder Silberchromat noch Silberdichromat fällt aus.
- **4.5(c):** Ja. Die Restkonzentration beträgt $[\text{Pb}^{2+}] \approx 4.9 \times 10^{-9} \text{ M}$, unter Berücksichtigung der Auswirkung der Fällung auf die Lösungsgleichgewichte; Silber bleibt gelöst.

Lösung

Es wird ideales Verhalten angenommen, wobei die Aktivität des Wassers gleich eins gesetzt wird. Alle Logarithmen sind dekadisch.

Die nachstehend verwendeten Moleküle und Ionen sind:

Spezies	Name	SMILES
CrO_4^{2-}	Chromation	<chem>[O-][Cr](=O)(=O)[O-]</chem>
HCrO_4^-	Hydrogenchromation	<chem>O[Cr](=O)(=O)[O-]</chem>
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Dichromation	<chem>[O-][Cr](=O)(=O)O[Cr](=O)(=O)[O-]</chem>
H^+	Wasserstoffion, das für das Proton in wässriger Lösung steht	<chem>[H+]</chem>
OH^-	Hydroxidion	<chem>[OH-]</chem>
H_2O	Wasser	<chem>O</chem>
CH_3COOH	Essigsäure	<chem>CC(=O)O</chem>
CH_3COO^-	Acetation	<chem>CC(=O)[O-]</chem>
K^+	Kaliumion	<chem>[K+]</chem>
Ba^{2+}	Barium(II)-Ion	<chem>[Ba+2]</chem>
Pb^{2+}	Blei(II)-Ion	<chem>[Pb+2]</chem>
Ag^+	Silber(I)-Ion	<chem>[Ag+]</chem>
Cl^-	Chloridion	<chem>[Cl-]</chem>
NO_3^-	Nitration	<chem>[O-][N+](=O)[O-]</chem>

Die SMILES der Chrom-Sauerstoff-Anionen geben die Konnektivität und eine lokalisierte Darstellung der Bindungsverhältnisse an. Jedes Chromatom ist tetraedrisch von Sauerstoffatomen koordiniert; Dichromat besteht aus zwei Tetraedern, die ein Sauerstoffatom gemeinsam haben. SMILES geben weder diese Geometrien noch die Solvation des Protons in Wasser an. Die nachstehenden Salz-SMILES mit durch Punkte getrennten Komponenten geben die Zusammensetzung der Formeleinheit an, nicht die Kristallstruktur.

Wir setzen

$$h = [\text{H}^+], \quad x = [\text{HCrO}_4^-], \quad y = [\text{CrO}_4^{2-}], \quad z = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}].$$

Die angegebenen Gleichgewichte sind

$$\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CrO}_4^{2-}, \quad K_1 = \frac{hy}{x} = 10^{-6.50} = 3.1623 \times 10^{-7},$$

und

$$2 \text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}, \quad K_2 = \frac{z}{x^2} = 10^{1.36} = 22.9087.$$

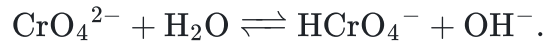
Die Chrombilanz lautet

$$C_{\text{Cr}} = x + y + 2z,$$

wobei C_{Cr} die Stoffmenge der Chromatome pro Liter angibt.

4.1(a)

Die gesuchte Reaktion lautet



Die Addition der Umkehrung des ersten angegebenen Gleichgewichts zu



ergibt

$$K_b = \frac{K_W}{K_1} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{10^{-6.50}} = 10^{-7.50}.$$

Damit gilt

$$\boxed{K_b = 3.2 \times 10^{-8}}.$$

4.1(b)

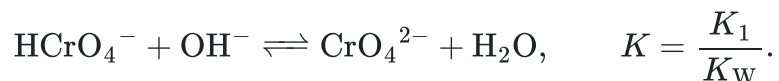
Die gesuchte Reaktion lautet



Wir kombinieren



mit dem Doppelten von



Daraus folgt

$$K = \frac{1}{K_2} \left(\frac{K_1}{K_W} \right)^2,$$

also

$$\log K = -1.36 + 2(-6.50 + 14.00) = 13.64,$$

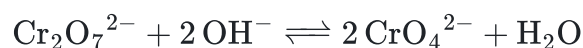
und

$$\boxed{K = 4.4 \times 10^{13}}.$$

4.2(a)

Die Richtungsangaben beziehen sich auf die Reaktion in der in **4.1(b)** angegebenen Schreibweise.

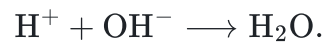
Die Zugabe von Kaliumhydroxid erhöht $[\text{OH}^-]$ und verschiebt



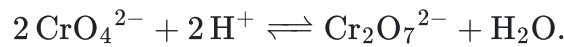
nach rechts.

4.2(b)

Salzsäure liefert Wasserstoffionen, die Hydroxidionen verbrauchen:

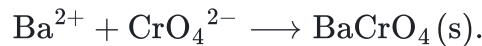


Das Gleichgewicht verschiebt sich **nach links**. Die durch Säurezugabe begünstigte Reaktion lautet



4.2(c)

Bariumionen entfernen Chromat durch Fällung:



Der Feststoff ist **Bariumchromat**, $[\text{Ba}+2] \cdot [\text{O}-] [\text{Cr}] (=0) (=0) [\text{O}-]$.

Der Entzug von Chromat verschiebt das Gleichgewicht **nach rechts**. Die angegebene Löslichkeit von Bariumdichromat schließt in dieser Betrachtung eine konkurrierende Dichromatfällung aus.

4.2(d)

Die Verdünnung verschiebt das Gleichgewicht **nach rechts**.

Die Kaliumdichromatlösung ist sauer. Verdünnung senkt h , erhöht den pH-Wert und erhöht daher

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_W}{h}.$$

Diese Schlussfolgerung lässt sich auch direkt anhand der gekoppelten Bilanzen überprüfen. Für Kaliumdichromat allein gilt

$$[\text{K}^+] = C_{\text{Cr}} = x + y + 2z.$$

Aus der Elektroneutralität folgt

$$[\text{K}^+] + h = x + 2y + 2z + [\text{OH}^-],$$

also

$$h = y + \frac{K_W}{h}.$$

Somit gilt $y = h - K_W/h$. Zusammen mit

$$x = \frac{hy}{K_1}, \quad z = K_2 x^2,$$

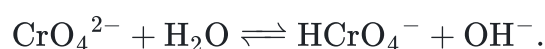
zeigt die Chrombilanz, dass eine Verringerung von C_{Cr} sowohl h als auch y verringert. Allerdings nimmt

$$\frac{y}{z} = \frac{K_1^2}{K_2 h^2 y}$$

zu. Das Verhältnis von Chromat zu Dichromat steigt daher. Verdünnung verringert die absolute Chromatkonzentration, während sie den Anteil des Chromats am Gesamtchrom erhöht.

4.3(a)

Bei 0.010 M Kaliumchromat entstehen durch Hydrolyse annähernd gleiche Konzentrationen von Hydrogenchromat und Hydroxid:



Es sei $t = [\text{OH}^-]$. Wenn die geringe Konzentrationsabnahme durch Hydrolyse zunächst vernachlässigt wird, gilt

$$K_b \simeq \frac{t^2}{0.010}.$$

Daher ist

$$t \simeq \sqrt{(3.1623 \times 10^{-8})(0.010)} = 1.78 \times 10^{-5} \text{ M}.$$

Folglich gilt

$$\text{pOH} = 4.75, \quad \boxed{\text{pH} = 9.25}.$$

Der hydrolysierte Anteil beträgt nur etwa 0.18%. Außerdem gilt

$$z \simeq K_2 t^2 \approx 7.2 \times 10^{-9} \text{ M},$$

sodass die Dichromatbildung hier vernachlässigbar ist. Die Lösung der vollständigen Bilanzen ergibt $\text{pH} = 9.2498$.

4.3(b)

Für 0.010 M Kaliumdichromat gilt

$$C_{\text{Cr}} = 0.020 \text{ M}.$$

Wie in 4.2(d) gezeigt, gilt

$$h = y + [\text{OH}^-] \simeq y.$$

Das Säuregleichgewicht liefert daher

$$h^2 \simeq K_1 x.$$

Da y im Vergleich zur Gesamtchromkonzentration klein ist, lösen wir zunächst

$$x + 2K_2 x^2 \simeq 0.020.$$

Die positive Lösung lautet

$$x \simeq \frac{\sqrt{1 + 8K_2(0.020)} - 1}{4K_2} = 1.2658 \times 10^{-2} \text{ M}.$$

Damit ist

$$h \simeq \sqrt{(3.1623 \times 10^{-7})(1.2658 \times 10^{-2})} = 6.33 \times 10^{-5} \text{ M},$$

und

$$\boxed{\text{pH} = 4.20}.$$

Die Berücksichtigung aller Spezies in den Bilanzen ergibt $h = 6.3196 \times 10^{-5} \text{ M}$ und $\text{pH} = 4.1993$.

4.3(c)

Essigsäure dissoziiert gemäß



Ihre Gesamtkonzentration beträgt $C_A = 0.100 \text{ M}$, sodass

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{K_a C_A}{K_a + h}.$$

Die Chrom- und Kaliumkonzentrationen bleiben bei

$$C_{\text{Cr}} = [\text{K}^+] = 0.020 \text{ M.}$$

Die Kombination ihrer Stoff- und Ladungsbilanzen ergibt

$$h = y + [\text{CH}_3\text{COO}^-] + \frac{K_{\text{W}}}{h}.$$

Die übliche Näherung für eine schwache Säure lautet

$$h \simeq \sqrt{K_{\text{a}} C_{\text{A}}} = \sqrt{(1.8 \times 10^{-5})(0.100)} = 1.34 \times 10^{-3} \text{ M.}$$

Zur Überprüfung unter Berücksichtigung der Verteilung der Chromspezies lösen wir

$$\begin{aligned} x + \frac{K_1 x}{h} + 2K_2 x^2 &= 0.020, \\ h &= \frac{K_1 x}{h} + \frac{K_{\text{a}}(0.100)}{K_{\text{a}} + h} + \frac{K_{\text{W}}}{h}. \end{aligned}$$

Diese Gleichungen liefern

$$h = 1.33418 \times 10^{-3} \text{ M}, \quad x = 1.26570 \times 10^{-2} \text{ M},$$

und somit

$$\boxed{\text{pH} = 2.87}.$$

4.4(a)

Mit den Gleichgewichtswerten aus 4.3(c) ergibt sich

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_1 x}{h} = \frac{(3.1623 \times 10^{-7})(1.26570 \times 10^{-2})}{1.33418 \times 10^{-3}}.$$

Damit gilt

$$\boxed{[\text{CrO}_4^{2-}] = 3.0 \times 10^{-6} \text{ M}}.$$

4.4(b)

Analog gilt

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = K_2 x^2 = 22.9087(1.26570 \times 10^{-2})^2 = 3.66998 \times 10^{-3} \text{ M.}$$

Damit gilt

$$\boxed{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 3.7 \times 10^{-3} \text{ M}}.$$

4.5(a)

Das Mischen gleicher Volumina halbiert jede analytische Konzentration. Vor der Fällung gilt

$$[\text{Pb}^{2+}]_0 = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}, \quad [\text{Ag}^+]_0 = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M.}$$

Die formalen Konzentrationen von Dichromat und Essigsäure betragen nun 0.010 M beziehungsweise 0.100 M und stimmen damit mit 4.4 überein.

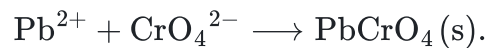
Für Bleichromat beträgt das anfängliche Ionenprodukt

$$Q_{\text{Pb}} = [\text{Pb}^{2+}]_0 [\text{CrO}_4^{2-}] = (5.0 \times 10^{-4})(3.0 \times 10^{-6}) = 1.5 \times 10^{-9}.$$

Da

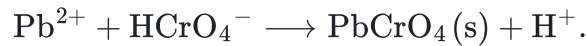
$$Q_{\text{Pb}} \gg K_{s1} = 1.2 \times 10^{-14},$$

wird Blei gefällt:



Der Feststoff ist **Blei(II)-chromat**, $[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{O}^-][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$.

Die Chromgleichgewichte bilden Chromat nach, während es verbraucht wird. Beispielsweise lautet die Nettoreaktion mit Hydrogenchromat

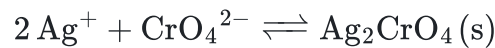


4.5(b)

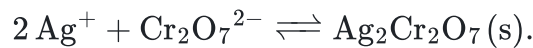
Die beiden möglichen Silberniederschläge sind:

- **Silber(I)-chromat**, $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}^-][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$.
- **Silber(I)-dichromat**, $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}^-][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})\text{O}[\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$.

Ihre Fällungsgleichgewichte lauten



und



Für Silberchromat gilt

$$Q_{\text{Ag,Cr}} = [\text{Ag}^+]_0^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = (1.0 \times 10^{-4})^2 (3.0 \times 10^{-6}) = 3.0 \times 10^{-14} < 1.3 \times 10^{-12}.$$

Für Silberdichromat gilt

$$Q_{\text{Ag,Di}} = [\text{Ag}^+]_0^2 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = (1.0 \times 10^{-4})^2 (3.670 \times 10^{-3}) = 3.67 \times 10^{-11} < 1.1 \times 10^{-10}.$$

Somit **fällt keines der beiden Silbersalze aus**. Die nachstehende Überprüfung des endgültigen Gleichgewichts bestätigt dies auch nach der Bleifällung.

4.5(c)

Unter der Näherung eines Reagenzüberschusses beträgt die Restkonzentration des Bleis

$$[\text{Pb}^{2+}] \simeq \frac{K_{s1}}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = \frac{1.2 \times 10^{-14}}{3.0 \times 10^{-6}} = 4.0 \times 10^{-9} \text{ M}.$$

Dies liegt bereits weit unter dem geforderten Wert von $1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$.

Für eine vollständige Überprüfung berücksichtigen wir sowohl den Entzug von Chrom als auch die während der Fällung freigesetzte Säure. Es sei

$$p = [\text{Pb}^{2+}], \quad s = 5.0 \times 10^{-4} - p,$$

wobei s die pro Liter gefällte Stoffmenge an Bleichromat ist.

Die endgültige Chrombilanz und die Löslichkeitsbedingung für Blei lauten

$$x + y + 2z = 0.020 - s, \quad py = K_{s1}.$$

Die Elektroneutralität unter Einbeziehung der Zuschauerionen ergibt

$$h = s + y + \frac{K_a(0.100)}{K_a + h} + \frac{K_W}{h}.$$

Zusammen mit $y = K_1 x/h$ und $z = K_2 x^2$ liefern diese Gleichungen

$$h = 1.609 \times 10^{-3} \text{ M},$$
$$y = 2.442 \times 10^{-6} \text{ M}, \quad z = 3.536 \times 10^{-3} \text{ M},$$

und

$$p = 4.9 \times 10^{-9} \text{ M} < 1.0 \times 10^{-6} \text{ M}.$$

Da die Silberkonzentration bei $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ bleibt, betragen seine endgültigen Ionenprodukte

$$Q_{\text{Ag,Cr}} = 2.44 \times 10^{-14} < K_{s2}, \quad Q_{\text{Ag,Di}} = 3.54 \times 10^{-11} < K_{s3}.$$

Somit **wird Blei quantitativ gefällt, während Silber gelöst bleibt**, wodurch die geforderte Trennung erreicht wird.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 5: Potentiometrie und Spektrophotometrie von Eisen und seinen Cyanidkomplexen

Potentiometrische und spektrophotometrische Methoden werden häufig zur Bestimmung von Gleichgewichtskonzentrationen und Gleichgewichtskonstanten in Lösung eingesetzt. Beide Methoden werden oft kombiniert, um mehrere Spezies gleichzeitig bestimmen zu können.

Lösung I enthält ein Gemisch aus $\text{FeCl}_2(\text{aq})$ und $\text{FeCl}_3(\text{aq})$, und Lösung II enthält ein Gemisch aus $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ und $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Die Konzentrationen der eisenhaltigen Spezies erfüllen die Beziehungen $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}} = [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_{\text{II}}$ und $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{I}} = [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]_{\text{II}}$. Das Potential einer in Lösung I eingetauchten Platinelektrode beträgt 0.652 V, während das Potential einer in Lösung II eingetauchten Platinelektrode 0.242 V beträgt. Der bei 420 nm relativ zu Lösung I gemessene Transmissionsgrad der Lösung II beträgt 10.7 % (optische Schichtdicke $l = 5.02 \text{ mm}$). Die Komplexe $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ und $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ absorbieren bei 420 nm kein Licht.

Der molare Extinktionskoeffizient bei dieser Wellenlänge beträgt

$$\varepsilon([\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]) = 1100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

Das Standardredoxpotential für $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ beträgt 0.771 V.

Der Faktor vor dem Logarithmus in der Nernst-Gleichung beträgt 0.0590.

5.1 Geben Sie die Nernst-Gleichungen für die Redoxsysteme in

- a) Lösung I,
- b) Lösung II an.

5.2 Welche Einheit hat der Faktor 0.0590 vor dem Logarithmus in der Nernst-Gleichung?

5.3 Berechnen Sie das Verhältnis der Stabilitätskonstanten $\beta[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]/\beta[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$.

5.4 Welchen gesamten Wertebereich können die folgenden physikalischen Größen annehmen?

- a) Transmissionsgrad T ;
- b) Extinktion A .

5.5 Skizzieren Sie die Graphen der Konzentrationsabhängigkeiten gemäß dem Lambert-Beer-Gesetz für

- a) die Extinktion A ;
- b) den Transmissionsgrad T ;
- c) den molaren Extinktionskoeffizienten ϵ .

5.6 Berechnen Sie die Konzentrationen von

- a) Fe^{2+} in Lösung I;
- b) Fe^{3+} in Lösung II.

5.7 Beim Mischen der Lösungen I und II entsteht eine intensiv blaue Färbung. Für welche Spezies ist diese Farbe charakteristisch? Geben Sie die Reaktionsgleichung an.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **5.1(a)**

$$E_{\text{I}} = 0.771 \text{ V} + (0.0590 \text{ V}) \log_{10} \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{I}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}}}.$$

- **5.1(b)**

$$E_{\text{II}} = E_{\text{CN}}^{\circ} + (0.0590 \text{ V}) \log_{10} \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]_{\text{II}}}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]_{\text{II}}}, \quad E_{\text{CN}}^{\circ} = 0.361 \text{ V}.$$

- **5.2** Volt, V.

- **5.3**

$$\frac{\beta[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{\beta[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = 8.90 \times 10^6.$$

- **5.4(a)** $0 \leq T \leq 1$, oder 0% bis 100%.
- **5.4(b)** $0 \leq A < \infty$; $A \rightarrow +\infty$ für $T \rightarrow 0^+$.
- **5.5(a)** $A = \epsilon lc$: eine Gerade durch den Ursprung mit der Steigung ϵl .
- **5.5(b)** $T = 10^{-\epsilon lc}$: eine fallende, nach oben konvexe Exponentialkurve, die bei $T = 1$ beginnt und sich null nähert.
- **5.5(c)** ϵ ist unabhängig von der Konzentration: eine waagerechte Gerade.
- **5.6(a)**

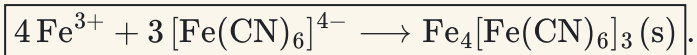
$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}} = 0.183 \text{ M}.$$

- **5.6(b)** Die ermittelte Ferricyanidkonzentration beträgt

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]_{\text{II}} = 1.76 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

Dies ist die Konzentration des **in Ferricyanid gebundenen** Eisens(III). Die wörtlich gemeinte freie Konzentration $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{II}}$ lässt sich aus den angegebenen Daten nicht bestimmen.

- **5.7** Berliner Blau, Eisen(III)-hexacyanidoferrat(II), üblicherweise als $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ dargestellt:



Lösung

Wir verwenden Zehnerlogarithmen und die in der Aufgabe vorgesehene Konzentrationsform der Nernst-Gleichung. In wässriger Lösung bezeichnen die Kurzschreibweisen Fe^{2+} und Fe^{3+} hydratisierte Ionen.

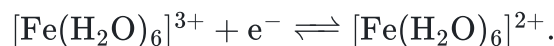
Die Namen und SMILES der im Folgenden verwendeten Spezies sind:

Spezies	Name	SMILES
Fe^{2+}	Eisen(II)-Ion	[Fe+2]
Fe^{3+}	Eisen(III)-Ion	[Fe+3]
H_2O	Wasser	O
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	Hexaaquaeisen(II)-Ion	[Fe+2](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])<-[OH2]
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	Hexaaquaeisen(III)-Ion	[Fe+3](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])<-[OH2]
CN^-	Cyanid-Ion	[C-]#N
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	Hexacyanidoferrat(II), Ferrocyanid	[Fe+2](<-[C-]#N)(<-[C-]#N)(<-[C-]#N)(<-[C-]#N)(<-[C-]#N)(<-[C-]#N)
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	Hexacyanidoferrat(III), Ferricyanid	[Fe+3](<-[C-]#N)(<-[C-]#N)(<-[C-]#N)(<-[C-]#N)(<-[C-]#N)(<-[C-]#N)

Diese Koordinations-SMILES verwenden Pfeile für koordinative Bindungen. Die Komplexe mit der Koordinationszahl sechs sind oktaedrisch; die Cyanidliganden binden über Kohlenstoff an das zentrale Eisenatom. Die gezeigten SMILES legen die oktaedrische Geometrie nicht fest.

5.1 — Nernst-Gleichungen

(a) Lösung I. Die Reduktionshalbreaktion lautet

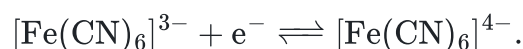


Es wird ein Elektron übertragen, daher gilt

$$E_{\text{I}} = E_{\text{aq}}^{\circ} + (0.0590 \text{ V}) \log_{10} \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{I}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}}},$$

wobei $E_{\text{aq}}^{\circ} = 0.771 \text{ V}$ ist.

(b) Lösung II. Die entsprechende Halbreaktion lautet



Somit gilt

$$E_{\text{II}} = E_{\text{CN}}^{\circ} + (0.0590 \text{ V}) \log_{10} \frac{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]_{\text{II}}}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]_{\text{II}}}.$$

Aufgrund der angegebenen Konzentrationsgleichheiten sind die beiden Konzentrationsverhältnisse der oxidierten zur reduzierten Form gleich. Durch Subtraktion der beiden Nernst-Gleichungen ergibt sich

$$E_{\text{I}} - E_{\text{II}} = E_{\text{aq}}^{\circ} - E_{\text{CN}}^{\circ},$$

also

$$E_{\text{CN}}^{\circ} = 0.771 - (0.652 - 0.242) = \boxed{0.361 \text{ V}}.$$

5.2 — Einheit des Faktors vor dem Logarithmus

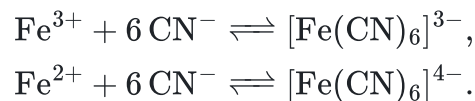
Der Logarithmus ist dimensionslos, daher muss sein Koeffizient dieselbe Einheit wie das Elektrodenpotential haben: **Volt**.

Gleichwertig dazu lautet der Koeffizient für eine Einelektronenreaktion $2.303RT/F$, mit der Einheit

$$\frac{\text{J mol}^{-1}}{\text{C mol}^{-1}} = \text{J C}^{-1} = \text{V}.$$

5.3 — Verhältnis der Stabilitätskonstanten

In der Kurzschreibweise für die wässrigen Ionen lauten die Komplexbildungsgleichgewichte



Ihre Gesamtbildungskonstanten werden definiert durch

$$\beta_{\text{III}} = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^{-}]^6}, \quad \beta_{\text{II}} = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^{-}]^6}.$$

Division und Umstellen ergeben

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} \frac{\beta_{\text{II}}}{\beta_{\text{III}}}.$$

Einsetzen in die Nernst-Gleichung der Aquaionen zeigt, dass

$$E_{\text{CN}}^{\circ} = E_{\text{aq}}^{\circ} - (0.0590 \text{ V}) \log_{10} \frac{\beta_{\text{III}}}{\beta_{\text{II}}}.$$

Folglich gilt

$$\log_{10} \frac{\beta_{\text{III}}}{\beta_{\text{II}}} = \frac{0.771 - 0.361}{0.0590} = 6.94915,$$

und

$$\boxed{\frac{\beta_{\text{III}}}{\beta_{\text{II}}} = 8.90 \times 10^6}.$$

Cyanid stabilisiert Eisen(III) gegenüber seinem freien wässrigen Ion somit wesentlich stärker als Eisen(II) und senkt dadurch das Reduktionspotential des komplexierten Redoxpaares.

5.4 — Wertebereiche von Transmissionsgrad und Extinktion

(a) Der Transmissionsgrad ist das Verhältnis der durchgelassenen zur einfallenden Lichtintensität:

$$T = \frac{I}{I_0}.$$

Für eine absorbierende Probe gilt

$$0 \leq T \leq 1.$$

Die Grenzwerte entsprechen vollständiger Abschwächung beziehungsweise vollständiger Transmission.

(b) Die Extinktion ist

$$A = -\log_{10} T.$$

Somit ergibt $T = 1$ den Wert $A = 0$, und A wächst unbegrenzt, wenn sich T null nähert:

$$0 \leq A < \infty.$$

Bei einer Transmission von exakt null ist die Extinktion im Sinne eines Grenzwertes unendlich.

5.5 — Graphen der Konzentrationsabhängigkeit

Bei fester Wellenlänge und optischer Schichtdicke lautet das Lambert-Beer-Gesetz

$$A = \varepsilon l c, \quad T = 10^{-A} = 10^{-\varepsilon l c}.$$

Tragen Sie bei jedem Graphen die Konzentration c auf der waagerechten Achse auf.

(a) Extinktion. Auf der senkrechten Achse steht die dimensionslose Größe A . Zeichnen Sie eine Gerade durch $(0, 0)$, die mit der Steigung εl ansteigt.

(b) Transmissionsgrad. Auf der senkrechten Achse steht T , entweder als Bruchteil oder als Prozentwert. Zeichnen Sie eine glatte, fallende Kurve, die bei $(0, 1)$ beziehungsweise $(0, 100\%)$ beginnt. Sie ist nach oben konvex und nähert sich $T = 0$ asymptotisch, ohne bei einer endlichen Konzentration null zu erreichen.

(c) Molarer Extinktionskoeffizient. Auf der senkrechten Achse steht ε in $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Zeichnen Sie eine waagerechte Gerade, da ε im Gültigkeitsbereich des Lambert-Beer-Gesetzes unabhängig von der Konzentration ist. Für Ferricyanid bei 420 nm liegt diese Gerade bei

$$\varepsilon = 1100 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}.$$

5.6 — Konzentrationen

Bei der angegebenen Wellenlänge absorbiert nur Ferricyanid. Lösung I dient daher unter den angegebenen Annahmen als nicht absorbierende Referenz.

Die experimentellen Größen werden umgerechnet:

$$T = \frac{10.7}{100} = 0.107, \quad l = 5.02 \text{ mm} = 0.502 \text{ cm}.$$

Die Extinktion beträgt

$$A = -\log_{10}(0.107) = 0.970616.$$

Damit ergibt sich für die Ferricyanidkonzentration

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]_{\text{II}} = \frac{A}{\varepsilon l} = \frac{0.970616}{(1100 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1})(0.502 \text{ cm})} = 1.75773 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

Nach der angegebenen Gleichheit gilt

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{I}} = 1.75773 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

(a) Eisen(II) in Lösung I. Aus der zugehörigen Nernst-Gleichung folgt

$$\log_{10} \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{I}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}}} = \frac{0.652 - 0.771}{0.0590} = -2.01695,$$

also

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{I}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}}} = 9.61725 \times 10^{-3}.$$

Somit gilt

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}} = \frac{1.75773 \times 10^{-3} \text{ M}}{9.61725 \times 10^{-3}} = 0.182768 \text{ M},$$

oder

$$\boxed{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}} = 0.183 \text{ M}}.$$

(b) Eisen(III) in Lösung II. Jedes Ferricyanid-Ion enthält ein Eisen(III)-Zentrum. Somit beträgt die Konzentration des **in Ferricyanid enthaltenen** Eisens(III)

$$\boxed{1.76 \times 10^{-3} \text{ M}}.$$

Dies ist jedoch nicht die Konzentration von freiem wässrigem Fe^{3+} . Wörtlich genommen ist die gedruckte Fragestellung unterbestimmt. Das Potential der Lösung II legt nur das Verhältnis der freien Ionen fest:

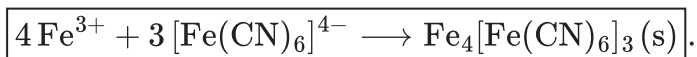
$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{II}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{II}}} = 10^{(0.242 - 0.771)/0.0590} = 1.08 \times 10^{-9}.$$

Keine der beiden Konzentrationen der freien Ionen ist unabhängig angegeben. Die angegebene Gleichheit setzt $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}}$ mit **Ferrocyanid** in II in Beziehung, nicht mit freiem $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{II}}$. Zur Bestimmung dieser Konzentrationen wären der absolute Wert einer Komplexbildungskonstante sowie ausreichende Informationen über die Ligandengleichgewichte erforderlich.

Falls mit „Lösung II“ eigentlich „Lösung I“ gemeint war, würde die gesuchte Konzentration des freien Eisens(III) ebenfalls $1.76 \times 10^{-3} \text{ M}$ betragen.

5.7 — Identifizierung des blauen Produkts

Eisen(III)-Ionen aus Lösung I reagieren mit Ferrocyanid-Ionen aus Lösung II zu **Berliner Blau**, Eisen(III)-hexacyanidoferrat(II). Seine übliche idealisierte wasserfreie Formel lautet $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$:



Die Ladungsbilanz der Gleichung ist ausgeglichen: $4(+3) + 3(-4) = 0$.

Berliner Blau ist ein ausgedehnter Koordinationsfestkörper, der über Kohlenstoff gebundene Eisen(II)-Zentren enthält, die über Cyanid mit über Stickstoff gebundenen Eisen(III)-Zentren verknüpft sind. Ladungsübertragung zwischen diesen Eisenzentren unterschiedlicher Oxidationsstufen erzeugt die intensiv blaue Farbe.

Eine **SMILES-Darstellung der Formeleinheit mit unverbundenen Komponenten**, die nur die idealisierte Zusammensetzung wiedergibt, lautet:

Alkene reagieren mit Peroxosäuren unter Addition von Sauerstoff an die Doppelbindung, wobei ein dreigliedriger sauerstoffhaltiger Ring entsteht. Diese Epoxidierungsreaktion ist hochgradig stereospezifisch und erhält die relative Anordnung der Substituenten an der Bindung, an die das Sauerstoffatom angelagert wird.

Die Epoxidierung der Verbindung A mit Peroxoessigsäure liefert eine einzige Verbindung K. Unter denselben Bedingungen ergibt B ein Gemisch der Isomere L1 und L2 (im Verhältnis 1:1).

6.8 Ist die Verbindung K optisch aktiv? Zeichnen Sie die stereochemische Formel von K. Sind die einzelnen Verbindungen L1 und L2 optisch aktiv? Zeichnen Sie die stereochemischen Formeln von L1 und L2.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **6.1:** C_nH_{2n} . Für A und B gilt $n = 10$.
- **6.2:** D ist **2,2-Dimethylpropansäure (Pivalinsäure)**, $(CH_3)_3CCOOH$. In wässriger Lösung lautet ihre neutrale Molekülform $CC(C)(C)C(=O)O$. Im Dampf bildet sie ein **cyclisches, durch Wasserstoffbrücken gebundenes Dimer**, $CC(C)(C)C(=O)O \cdot CC(C)(C)C(=O)O$, mit zwei wechselseitigen $O-H \cdots O=C$ -Wasserstoffbrücken. Diese Wasserstoffbrücken werden durch die mit einem Punkt getrennte SMILES-Schreibweise nicht codiert.
- **6.3:** C ist **2,2-Dimethylpropanal (Pivalaldehyd)**, $(CH_3)_3CCHO$, mit der Summenformel $C_5H_{10}O$, $CC(C)(C)C=O$.
- **6.4:**
A: (3Z)-2,2,5,5-Tetramethylhex-3-en, $CC(C)(C)/C=C \backslash C(C)(C)C$; die beiden tert-Butylgruppen befinden sich auf derselben Seite der Doppelbindung.
B: (3E)-2,2,5,5-Tetramethylhex-3-en, $CC(C)(C)/C=C/C(C)(C)C$; die beiden tert-Butylgruppen befinden sich auf entgegengesetzten Seiten.
- **6.5(a):** Die reduktive Ozonolyse sowohl von A als auch von B liefert **zwei Moleküle C pro Alkenmolekül**. Die Oxidation von C ergibt D. Ausgeglichene Reaktionsgleichungen sind unten angegeben.
- **6.5(b):** Die syn-Dihydroxylierung liefert:

F: meso-(3R,4S)-2,2,5,5-Tetramethylhexan-3,4-diol, $CC(C)(C)[C@H](O)[C@@H](O)C(C)(C)C$, aus A.

G1: (3R,4R)-2,2,5,5-Tetramethylhexan-3,4-diol, $CC(C)(C)[C@H](O)[C@H](O)C(C)(C)C$.

G2: (3S,4S)-2,2,5,5-Tetramethylhexan-3,4-diol, $CC(C)(C)[C@@H](O)[C@@H](O)C(C)(C)C$.

B liefert G1 und G2 als **racemisches 1:1-Gemisch**.

- **6.6:**

H1: (4R,5R)-4,5-Di-tert-butyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan, CC1(C)O[C@H](C(C)(C)C)[C@H](C(C)(C)C)O1.

H2: (4S,5S)-4,5-Di-tert-butyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan, CC1(C)O[C@@H](C(C)(C)C)[C@H](C(C)(C)C)O1.

Dies sind enantiomere cyclische Acetale, deren beide tert-Butylgruppen **trans** zueinander stehen.

- **6.7:** Die anti-Bromierung von **B** liefert **meso-(3R,4S)-3,4-Dibrom-2,2,5,5-**

tetramethylhexan, CC(C)(C)[C@H](Br)[C@@H](Br)C(C)(C)C. Es ist optisch inaktiv.

Seine gestaffelte Konformation, in der jedes Paar identischer Gruppen anti zueinander steht, besitzt ein Inversionszentrum und aus Symmetriegründen ein Dipolmoment von null.

- **6.8:**

K: meso-(2R,3S)-2,3-Di-tert-butyloxiran, CC(C)(C)[C@H]1O[C@H]1C(C)(C)C. Seine tert-Butylgruppen stehen **cis** zueinander; es ist **optisch inaktiv**.

L1: (2R,3R)-2,3-Di-tert-butyloxiran, CC(C)(C)[C@H]1O[C@H]1C(C)(C)C.

L2: (2S,3S)-2,3-Di-tert-butyloxiran, CC(C)(C)[C@@H]1O[C@H]1C(C)(C)C.

L1 und L2 besitzen **trans** zueinander stehende tert-Butylgruppen. Jedes reine Enantiomer ist optisch aktiv; ihr 1:1-Gemisch ist optisch inaktiv.

Lösung

Die Bezeichnungen G1/G2 und L1/L2 werden hier den angegebenen Enantiomeren zugeordnet. Ein Vertauschen der Bezeichnungen innerhalb eines der beiden Paare ist ebenso zulässig, sofern H1 und H2 weiterhin ihren jeweiligen Diolen zugeordnet bleiben.

6.1 — Allgemeine Formel

Für einen Kohlenwasserstoff C_xH_y gilt unter Verwendung der üblichen Atommassen 12 und 1:

$$\frac{12x}{12x + y} = 0.857, \quad \frac{y}{x} = 12 \left(\frac{1}{0.857} - 1 \right) \simeq 2.00.$$

Somit lautet die Verhältnisformel CH_2 , und die allgemeine Summenformel ist

$$\boxed{C_nH_{2n}}.$$

Der Ungesättigtheitsgrad beträgt

$$DBE = \frac{2n + 2 - 2n}{2} = 1.$$

Die Ozonolyse belegt, dass diese Ungesättigkeit auf eine Kohlenstoff–Kohlenstoff-Doppelbindung zurückgeht.

6.2 — Identifizierung und Strukturen von D

Unter Normalbedingungen beträgt das molare Volumen eines idealen Gases ungefähr $22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Die scheinbare molare Masse der Teilchen in der Dampfphase ist daher

$$\begin{aligned}
 M_{\text{Dampf}} &= \rho V_m \\
 &= (9.1 \text{ g dm}^{-3})(22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}) \\
 &= 203.84 \text{ g mol}^{-1} \simeq 2.0 \times 10^2 \text{ g mol}^{-1}.
 \end{aligned}$$

Carbonsäuren assoziieren in der Dampfphase über zwei Wasserstoffbrücken zu cyclischen Dimeren. Nimmt man an, dass die Spezies in der Dampfphase dieses Dimer ist, ergibt sich für das Monomer eine molare Masse von etwa 102 g mol^{-1} .

Da die Ausgangskohlenwasserstoffe acyclische Monoalkene sind, ist die aus einem aldehydischen Ozonolyseprodukt gebildete Säure eine gesättigte Monocarbonsäure mit der allgemeinen Formel $C_m H_{2m} O_2$. Folglich gilt

$$M_D = (14m + 32) \text{ g mol}^{-1},$$

und

$$14m + 32 \simeq \frac{204}{2} = 102, \quad m = 5.$$

Somit hat D die Summenformel $C_5 H_{10} O_2$. Neun seiner zehn Wasserstoffatome müssen zu Methylgruppen gehören. Diese neun Wasserstoffatome bilden drei Methylgruppen, die alle an das verbleibende Kohlenstoffatom außerhalb der Carboxylgruppe gebunden sind:



Dies ist **2,2-Dimethylpropansäure**, CC(C)(C)C(=O)O.

Das vorgeschlagene Dimer besitzt eine molare Masse von 204 g mol^{-1} ; daraus ergibt sich

$$\rho_{\text{berechnet}} = \frac{204 \text{ g mol}^{-1}}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 9.11 \text{ g dm}^{-3} \simeq 9.1 \text{ g dm}^{-3},$$

in Übereinstimmung mit der angegebenen Dichte.

Für die geforderten Zeichnungen:

- **Wässrige Lösung:** Zeichnen Sie eine solvatisierte $(CH_3)_3 C - C(=O) - OH$ -Einheit. Außerdem findet die übliche Dissoziation einer schwachen Säure statt:



Die Ionen sind **2,2-Dimethylpropanoat (Pivalat)**, CC(C)(C)C(=O)[O-], und **Oxonium**, [OH3+]; Wasser ist O.

- **Dampfphase:** Zeichnen Sie zwei Säuremoleküle, deren Carboxylgruppen einander zugewandt sind. Jedes Hydroxylwasserstoffatom zeigt zum Carbonylsauerstoffatom des anderen Moleküls. Die beiden wechselseitigen Wasserstoffbrücken bilden unter Mitzählung der beiden Wasserstoffatome einen achtgliedrigen, durch Wasserstoffbrücken gebundenen Ring; die tert-Butylgruppen zeigen nach außen. Die SMILES-Schreibweise des Dimers lautet CC(C)(C)C(=O)O.CC(C)(C)C(=O)O. Sie stellt die beiden molekularen Komponenten dar, codiert jedoch weder ihre Wasserstoffbrücken noch ihre Konformation.

6.3 — Identifizierung von C

Bei der Oxidation eines Aldehyds wird dessen aldehydisches Wasserstoffatom durch eine Hydroxylgruppe ersetzt, während das Kohlenstoffgerüst erhalten bleibt:

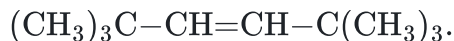


Daher ist C **2,2-Dimethylpropanal**, CC(C)(C)C=O:



6.4 — Identifizierung von A und B

Die reduktive Ozonolyse wandelt jedes Kohlenstoffatom der Doppelbindung in ein Carbonylkohlenstoffatom um. Da das einzige organische Produkt (CH3)3CCHO ist, muss jedes ursprüngliche Kohlenstoffatom der Doppelbindung ein Wasserstoffatom und eine tert-Butylgruppe getragen haben:



Die Summenformel lautet $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$, in Übereinstimmung mit

$$100 \frac{10(12)}{10(12) + 20(1)} = 85.7\%.$$

Kalte, neutrale Permanganatlösung addiert zwei Hydroxylgruppen **syn**, also von derselben Seite der Doppelbindung.

Für dieses symmetrische Alken gilt:

- Das **cis**- oder *Z*-Isomer ergibt als einziges Produkt das meso-Diol.
- Das **trans**- oder *E*-Isomer ergibt die *R,R*- und *S,S*-Diole in gleichen Mengen.

Somit gilt

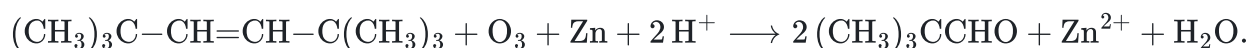


A ist **(3Z)-2,2,5,5-Tetramethylhex-3-en**, CC(C)(C)/C=C\C(C)(C)C; B ist **(3E)-2,2,5,5-Tetramethylhex-3-en**, CC(C)(C)/C=C/C(C)(C)C.

Zum Zeichnen von A ordnen Sie die tert-Butylgruppen auf derselben Seite der Doppelbindung und die Wasserstoffatome auf der anderen Seite an. Bei B ordnen Sie die tert-Butylgruppen auf entgegengesetzten Seiten an. Die höhere Reaktivität von A steht im Einklang mit der sterischen Spannung, die dadurch entsteht, dass seine beiden sperrigen Gruppen dieselbe Seite der Doppelbindung einnehmen.

6.5(a) — Umwandlung in C und D

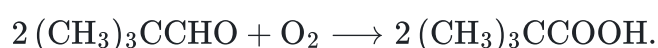
Die ausgeglichene Netto-Ionengleichung der reduktiven Ozonolyse einschließlich der Aufarbeitung mit Zink/Säure lautet



Dies gilt sowohl für A als auch für B. Jedes Alkenmolekül ergibt **zwei identische Moleküle C**.

Die kleinen Spezies in dieser Gleichung sind **Ozon**, $\text{O}=[\text{O}^+][\text{O}^-]$; **Zink**, $[\text{Zn}]$; das **Wasserstoffion**, $[\text{H}^+]$; das **Zink(II)-Ion**, $[\text{Zn}^{2+}]$; und **Wasser**, O .

Das Oxidationsmittel zur Umwandlung von C in D ist nicht angegeben. Verwendet man **Disauerstoff**, $\text{O}=\text{O}$, um die Gesamtstöchiometrie der Oxidation auszudrücken, ergibt sich

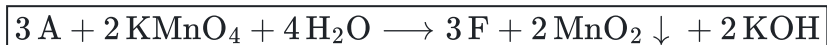


Somit wird Aldehyd C ohne Veränderung des Kohlenstoffgerüsts zu Pivalinsäure D oxidiert.

6.5(b) — Bildung von F, G1 und G2

Kalte, neutrale Permanganatlösung erzeugt durch syn-Addition über ein cyclisches manganhaltiges Zwischenprodukt und anschließende Hydrolyse ein vicinales Diol.

Hier haben A und B die Formel $C_{10}H_{20}$, während F, G1 und G2 jeweils die Formel $C_{10}H_{22}O_2$ haben. Mit diesen Verbindungsbezeichnungen lauten die ausgeglichenen Gleichungen

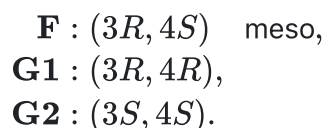


und



Die anorganischen Spezies sind **Kaliumpermanganat**, $[K^+] \cdot [O^-] [Mn] (=O) (=O)=O$; **Mangan(IV)-oxid**, $[Mn^{+4}] \cdot [O^{2-}] \cdot [O^{2-}]$; und **Kaliumhydroxid**, $[K^+] \cdot [OH^-]$. Diese ionischen SMILES-Schreibweisen stellen Formeleinheiten und keine Kristallstrukturen dar.

Die Konfigurationen sind



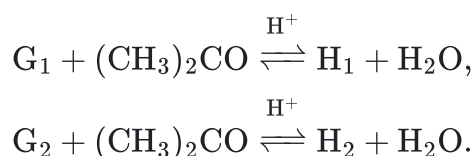
Für eindeutige Fischer-Projektionen ordnen Sie die Abfolge tert-Butyl–C3–C4–tert-Butyl senkrecht an, wobei die senkrechten Bindungen vom Betrachter weg gerichtet sind:

- **F**: beide Hydroxylgruppen links und beide Wasserstoffatome rechts.
- **G1**: die Hydroxylgruppe an C3 links und die Hydroxylgruppe an C4 rechts.
- **G2**: die Hydroxylgruppe an C3 rechts und die Hydroxylgruppe an C4 links.

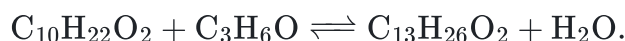
Die Addition von jeder der beiden Seiten von A ergibt dasselbe meso-Molekül F. Die Addition von den beiden Seiten von B ergibt die beiden Enantiomere G1 und G2; unter achiralen Reaktionsbedingungen entstehen sie in gleichen Mengen.

6.6 — Strukturen von H1 und H2

Ein vicinales Diol reagiert mit **Aceton**, $CC(=O)C$, unter Säurekatalyse zu einem fünfgliedrigen cyclischen Ketal, das üblicherweise als **Acetonid** bezeichnet wird:



Beide Gleichungen weisen dieselbe Summenformelbilanz auf:



Die beiden Sauerstoffatome des Diols binden an das ehemalige Carbonylkohlenstoffatom des Acetons. Die Bindungen an den ursprünglichen stereogenen Kohlenstoffatomen behalten ihre Konfigurationen bei.

Für die Zeichnungen konstruieren Sie den fünfgliedrigen Ring in der Reihenfolge O1–C2–O3–C4–C5–O1. Ordnen Sie an C2 zwei Methylgruppen und an C4 und C5 jeweils eine tert-Butylgruppe und ein Wasserstoffatom an. Die tert-Butylgruppen stehen **trans** zueinander, eine oberhalb und eine unterhalb des Rings.

- **H1:** (4*R*, 5*R*), CC1(C)O[C@H](C(C)(C)C)[C@@H](C(C)(C)C)O1.
- **H2:** (4*S*, 5*S*), CC1(C)O[C@@H](C(C)(C)C)[C@H](C(C)(C)C)O1.

Dies sind die Enantiomere von **4,5-Di-tert-butyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan**.

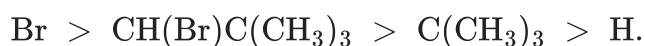
6.7 — Unpolares, optisch inaktives Bromierungsprodukt

Die Bromierung verläuft als **anti-Addition**: Auf die Bildung eines Bromonium-Zwischenprodukts folgt der Angriff von der entgegengesetzten Seite. Die anti-Addition an das *E*-Alken **B** ergibt das meso-Dibromid:



Hier ist der Ausgangsstoff **B**, Brom ist BrBr, und das Produkt ist **meso-(3*R*,4*S*)-3,4-Dibrom-2,2,5,5-tetramethylhexan**, CC(C)(C)[C@H](Br)[C@@H](Br)C(C)(C)C.

An jedem Stereozentrum lautet die CIP-Prioritätsreihenfolge



Das benachbarte stereogene Kohlenstoffatom hat eine höhere Priorität als das Kohlenstoffatom der tert-Butylgruppe, weil die Listen ihrer jeweils als Nächstes gebundenen Atome (Br, C, H) beziehungsweise (C, C, C) lauten.

In einer eindeutigen Fischer-Projektion steht tert-Butyl–C3–C4–tert-Butyl senkrecht, mit **Br links und H rechts an beiden Zentren**. Daraus folgt die Zuordnung

$$\boxed{C3 = R, \quad C4 = S}.$$

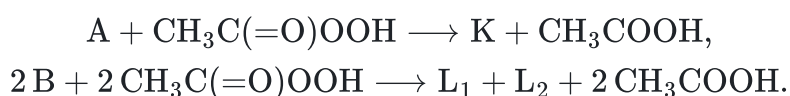
Das Molekül ist meso und daher optisch inaktiv, obwohl es zwei stereogene Kohlenstoffatome enthält.

Zur Darstellung seiner unpolaren Konformation zeichnen Sie eine gestaffelte Newman-Projektion entlang C3–C4, in der die beiden tert-Butylgruppen, die beiden Bromatome und die beiden Wasserstoffatome jeweils anti zueinander stehen. Diese Konformation besitzt ein Inversionszentrum im Mittelpunkt von C3–C4, sodass sich ihre Bindungsdipolbeiträge aufheben. Die stereochemische SMILES-Schreibweise legt die Konfiguration fest, schreibt diese Konformation jedoch nicht vor.

6.8 — Epoxide K, L1 und L2

Die Epoxidierung überträgt Sauerstoff stereospezifisch auf die Doppelbindung, wobei die relative Anordnung der Substituenten erhalten bleibt. Das Reagenz und das begleitende Produkt sind **Peroxoessigsäure (Peressigsäure)**, CC(=O)OO, und **Essigsäure**, CC(=O)O.

Da K, L1 und L2 jeweils die Formel C₁₀H₂₀O haben, lauten die ausgeglichenen Reaktionen



Für eindeutige stereochemische Zeichnungen ordnen Sie das Oxirandreieck in der Zeichenebene mit O oben, C2 unten links und C3 unten rechts an. Ein ausgefüllter Keil zeigt zum Betrachter hin; ein gestrichelter Keil zeigt von ihm weg.

Verbindung	tert-Butylgruppe an C2	tert-Butylgruppe an C3	Konfiguration	Optische Aktivität
K	Ausgefüllter Keil	Ausgefüllter Keil	(2 <i>R</i> , 3 <i>S</i>), cis, meso	Inaktiv
L1	Ausgefüllter Keil	Gestrichelter Keil	(2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>), trans	Als reines Enantiomer aktiv
L2	Gestrichelter Keil	Ausgefüllter Keil	(2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>), trans	Als reines Enantiomer aktiv

An jedem Kohlenstoffatom zeigt das Wasserstoffatom in die seiner tert-Butylgruppe entgegengesetzte Richtung.

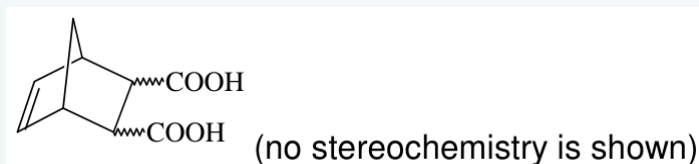
K ist **meso-(2*R*, 3*S*)-2,3-Di-tert-butyloxiran**, CC(C)(C)[C@H]1O[C@H]1C(C)(C)C. Seine Spiegelebene verläuft durch das Sauerstoffatom und den Mittelpunkt der Kohlenstoff–Kohlenstoff-Bindung, senkrecht zur Ringebene. Daher ist K achiral und optisch inaktiv.

L1 und L2 sind **(2*R*, 3*R*)- beziehungsweise (2*S*, 3*S*)-2,3-Di-tert-butyloxiran**, CC(C)(C)[C@H]1O[C@@H]1C(C)(C)C und CC(C)(C)[C@@H]1O[C@H]1C(C)(C)C. Sie sind nicht zur Deckung zu bringende Spiegelbilder. Jedes Enantiomer ist für sich optisch aktiv, während die resultierende optische Drehung des aus B gebildeten 1:1-Gemischs null beträgt.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 7: Stereochemie der 5-Norbornen-2,3-dicarbonsäuren

Die Stereochemie organischer Verbindungen lässt sich manchmal durch Untersuchung ihres chemischen Verhaltens bestimmen. Die stereochemische Konfiguration eines der Isomere der 5-Norbornen-2,3-dicarbonsäuren (Verbindung **X**)



wurde durch die folgenden Experimente ermittelt.

Beim Erhitzen zersetzt sich diese Substanz unter Bildung von Wasser und einer neuen Verbindung **Y**. Verbindung **Y** löst sich langsam in überschüssiger wässriger NaOH unter Bildung des Produkts X_1 , das mit dem bei der Reaktion von **X** mit NaOH gebildeten Produkt identisch ist. Die entstandene Lösung von X_1 wird mit I_2 behandelt, wobei iodhaltige Verbindungen entstehen. Das Ansäuern der Lösung führt zu einem Gemisch zweier isomerer Verbindungen **A** und **B** im Verhältnis 3 : 1. Für die Titration von 0.3913 g der Verbindung **A** mit einer wässrigen 0.1000 M Lösung von NaOH in Gegenwart von Phenolphthalein werden 12.70 cm^3 Lauge benötigt. Dieselbe Menge an 0.1000 M Lösung von NaOH wird für die Titration von 0.3913 g der Verbindung **B** benötigt. Beim Erhitzen wandelt sich Verbindung **A** langsam in Verbindung **C** um,

die kein Iod enthält und mit Wasser reagieren kann. Unter denselben Bedingungen erfährt Verbindung **B** diese Umwandlung nicht, wandelt sich jedoch beim Erhitzen mit Salzsäure langsam in **A** um.

Alle Reaktionen müssen als ausgeglichene Reaktionsgleichungen angegeben werden. Mechanismen sind nicht erforderlich.

7.1 Markieren Sie die asymmetrischen Kohlenstoffatome in der Struktur der 5-Norbornen-2,3-dicarbonsäuren mit Sternchen (*).

7.2 Zeichnen Sie die stereochemischen Formeln aller Stereoisomere der Verbindung **X** sowie die Strukturen ihrer Dehydratisierungsprodukte in den Fällen, in denen eine Dehydratisierung möglich ist.

7.3 Geben Sie die Reaktionen von NaOH mit einem Stereoisomer von **X** und einem Stereoisomer von **Y** an.

7.4 Berechnen Sie die molare Masse der Verbindung **A**. Geben Sie die Reaktionen an, die von X_1 zu **A** führen.

7.5 Geben Sie die Reaktion zur Bildung von **C** aus **A** und die Reaktion von **C** mit Wasser an.

7.6 Zeichnen Sie die stereochemische Formel der Verbindung **X**, die allen in der Aufgabe angegebenen Daten entspricht.

7.7 Geben Sie die Reaktionen an, die von **B** zu **A** führen.

7.8 Sind die Verbindungen **A** und **B** Diastereomere?

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 7.1:** Markieren Sie **C1, C2, C3 und C4**, einschließlich beider Brückenkopf-Kohlenstoffatome.
- 7.2:** Es gibt **vier Stereoisomere**: die meso-Formen cis-endo,endo und cis-exo,exo sowie ein Paar trans-Enantiomere. Jede cis-Form ergibt das entsprechende fünfgliedrige cyclische Anhydrid; keine der beiden trans-Formen kann dies ohne Konfigurationsänderung tun. Ihre stereochemischen SMILES sind unten angegeben.
- 7.3:** Sowohl die Dicarbonsäure als auch ihr Anhydrid verbrauchen zwei Äquivalente Natriumhydroxid und bilden dasselbe Dinatriumdicarboxylat, X_1 .
- 7.4:** $M(A) = 308.1 \text{ g mol}^{-1}$. **A** ist ein fünfgliedriges Iodlacton mit einer verbleibenden Carbonsäuregruppe.
- 7.5:** **A** spaltet Iodwasserstoff ab und bildet das **2,6:3,5-Dilacton C**. Die vollständige Hydrolyse von **C** verbraucht zwei Wassermoleküle und ergibt die entsprechende endo,endo-Dihydroxydicarbonsäure.
- 7.6:** **X** ist **cis-endo,endo-5-Norbornen-2,3-dicarbonsäure**, O=C(O)[C@H]1[C@H](C(=O)O)[C@@H]2C=C[C@H]1C2.
- 7.7:** Die säurekatalysierte Hydrolyse öffnet den sechsgliedrigen Lactonring von **B**; die anschließende Veresterung unter Beteiligung der anderen Carboxylgruppe ergibt das fünfgliedrige Lacton **A**.

- **7.8: Nein.** A und B sind Konstitutionsisomere, die sich darin unterscheiden, welche Carboxylgruppe das Lacton bildet.

Lösung

Im Folgenden wird durchgehend die ursprüngliche Norbornen-Nummerierung verwendet: Die Brückenköpfe sind **C1 und C4**, und die drei Brücken sind



Die Carboxylgruppen sind an C2 und C3 gebunden. Eine **endo**-Carboxylgruppe weist zur anderen Zwei-Kohlenstoff-Brücke des Käfigs hin; eine **exo**-Gruppe weist von ihr weg.

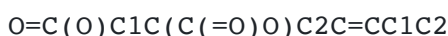
Ein **2,6-Lacton** bedeutet beispielsweise, dass die an C2 gebundene Carboxylgruppe eine Esterbindung zu einem an C6 gebundenen Sauerstoffatom bildet. Der Carboxylkohlenstoff ist ein zusätzliches Atom, nicht C2 selbst.

Für A, B, ihre Natriumsalze und das unten angegebene Iodhydroxy-Zwischenprodukt beschreibt jeder SMILES ein Enantiomer. Die vom achiralen X ausgehenden Reaktionen ergeben die entsprechenden racemischen Produkte.

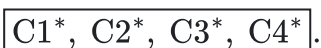
Die in den Gleichungen verwendeten kleinen Moleküle und Salze sind: Wasser O; Natriumhydroxid $[Na^+] \cdot [OH^-]$; Iod I_2 ; Natriumiodid $[Na^+] \cdot [I^-]$; Salzsäure, dargestellt in wässriger ionischer Form, $[H^+] \cdot [Cl^-]$; Natriumchlorid $[Na^+] \cdot [Cl^-]$; und Iodwasserstoff I.

7.1 — Asymmetrische Kohlenstoffatome

Die Stammverbindung ist **5-Norbornen-2,3-dicarbonsäure**, mit nicht festgelegter Stereochemie:



Sternchen werden an folgenden Atomen angebracht:



C2 und C3 tragen jeweils ein Wasserstoffatom, eine Carboxylgruppe und zwei unterschiedliche Wege durch das Käfiggerüst. Jeder Brückenkopf, C1 und C4, trägt ein Wasserstoffatom und drei unterscheidbare Kohlenstoffwege.

C5 und C6 sind trigonal koordinierte Alken-Kohlenstoffatome; C7 trägt zwei Wasserstoffatome.

7.2 — Alle Stereoisomere und ihre Dehydratisierungsprodukte

Das starre Brückensystem schränkt die Brückenkopfkonfigurationen ein; die vier asymmetrischen Kohlenstoffatome ergeben nicht 2^4 unabhängig zugängliche Konfigurationen.

Stereoisomer der 5-Norbornen-2,3-dicarbonsäure	Stereochemische Beschreibung	SMILES
cis-endo,endo	Beide Carboxylgruppen endo; meso	<chem>O=C(O)[C@@H]1[C@H](C(=O)O)[C@@H]2C=C[C@H]1C2</chem>
cis-exo,exo	Beide Carboxylgruppen exo; meso	<chem>O=C(O)[C@@H]1[C@H](C(=O)O)[C@H]2C=C[C@@H]1C2</chem>

Stereoisomer der 5-Norbornen-2,3-dicarbonsäure	Stereochemische Beschreibung	SMILES
trans-endo,exo	Carboxylgruppe an C2 endo und Carboxylgruppe an C3 exo im fest nummerierten Käfiggerüst	<chem>O=C(O)[C@H]1[C@H](C(=O)O)[C@H]2C=C[C@@H]1C2</chem>
trans-exo,endo	Spiegelbild des vorangehenden trans-Isomers	<chem>O=C(O)[C@@H]1[C@@H](C(=O)O)[C@H]2C=C[C@@H]1C2</chem>

Somit gibt es **zwei achirale cis-Isomere und zwei enantiomere trans-Isomere**.

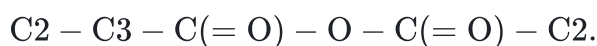
Bei beiden cis-Isomeren können die benachbarten Carboxylgruppen ein fünfgliedriges cyclisches Anhydrid bilden. Die ursprünglichen Konfigurationen an C2 und C3 bleiben erhalten.

Ausgangssäure	Dehydratisierungsprodukt	SMILES
cis-endo,endo	cis-endo,endo-5-Norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid, Y_{endo}	<chem>O=C1OC(=O)[C@H]2[C@@H]1[C@H]1C=C[C@@H]2C1</chem>
cis-exo,exo	cis-exo,exo-5-Norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid, Y_{exo}	<chem>O=C1OC(=O)[C@@H]2[C@@H]1[C@@H]1C=C[C@H]2C1</chem>

Für jedes cis-Isomer lautet die ausgeglichene Dehydratisierungsgleichung



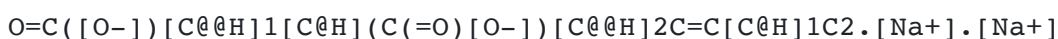
Um eines der beiden Produkte zu skizzieren, verbindet man die beiden Carbonylkohlenstoffatome der Carboxylgruppen über ein einzelnes Anhydrid-Sauerstoffatom, wodurch sich folgende Ringsequenz ergibt:



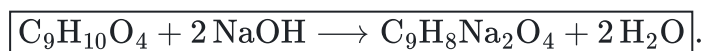
Die trans-Carboxylgruppen liegen auf entgegengesetzten Seiten und können diesen kleinen Anhydridring nicht ohne Konfigurationsänderung bilden.

7.3 — Reaktionen mit Natriumhydroxid

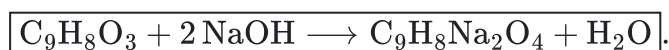
Wir wählen die cis-endo,endo-Säure und ihr Anhydrid. Beide ergeben **Dinatrium-cis-endo,endo-5-norbornen-2,3-dicarboxylat, X_1** :



Die Neutralisation der Dicarbonsäure ergibt



Hydrolyse und Neutralisation des Anhydrids ergeben



Die entsprechende exo-Säure und das exo-Anhydrid ergeben ebenfalls beide dasselbe exo-Dicarboxylat.

7.4 — Molare Masse von A und seine Bildung aus X_1

Die Iodierung ermöglicht eine intramolekulare Lactonbildung: Eine Carboxylgruppe wird zu einem Ester, während die andere weiterhin für eine Säure-Base-Titration zur Verfügung steht. A und B sind somit einbasige Iodlactone.

Die eingesetzte Stoffmenge an Natriumhydroxid beträgt

$$n(\text{NaOH}) = (0.1000 \text{ mol L}^{-1})(12.70 \times 10^{-3} \text{ L}) = 1.270 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Da ein Mol A bis zum Säure-Base-Endpunkt ein Mol Natriumhydroxid verbraucht, gilt

$$M(A) = \frac{0.3913 \text{ g}}{1.270 \times 10^{-3} \text{ mol}} = \boxed{308.1 \text{ g mol}^{-1}}.$$

Streng genommen liefert die Titration zunächst die Säureäquivalentmasse; ihre Gleichheit mit der molaren Masse folgt aus dem Vorhandensein **einer freien Carboxylgruppe**.

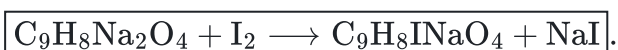
Die Summenformel lautet $\text{C}_9\text{H}_9\text{IO}_4$, was damit übereinstimmt, dass die ursprüngliche Dicarbonsäure bei der Iodlactonisierung ein Iodatome aufnimmt und ein Wasserstoffatom einer Carboxylgruppe abgibt.

Die durch die anschließenden Erhitzungs- und Hydrolyseversuche ermittelten Strukturen sind:

Verbindung	Name und genaue Verknüpfung der Atome	SMILES
A	2,6-Lacton der exo-5-iod-endo-6-hydroxynorbornan-endo-2,endo-3-dicarbonsäure. Ein fünfgliedriges γ -Lacton; die Carboxylgruppe an C3 bleibt frei.	<chem>O=C1O[C@@H]2[C@H](I)[C@H]3C[C@@H]2[C@H]1C(=O)O</chem>
B	3,6-Lacton der exo-5-iod-endo-6-hydroxynorbornan-endo-2,endo-3-dicarbonsäure. Ein sechsgliedriges δ -Lacton; die Carboxylgruppe an C2 bleibt frei.	<chem>O=C(O)[C@@H]1[C@H]2C[C@@H]3[C@H](I)[C@H]2OC(=O)[C@H]31</chem>
A_{Na}	Natriumcarboxylat von A	<chem>O=C1O[C@@H]2[C@H](I)[C@H]3C[C@@H]2[C@H]1C(=O)[O-].[Na+]</chem>
B_{Na}	Natriumcarboxylat von B	<chem>O=C([O-])[C@@H]1[C@H]2C[C@@H]3[C@H](I)[C@H]2OC(=O)[C@H]31.[Na+]</chem>

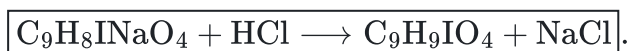
Bei A enthält der Lactonring C2, C1, C6, den Estersauerstoff und den Kohlenstoff der Carboxylgruppe an C2: **fünf Atome**. Bei B enthält der entsprechende Ring über C3, C2, C1 und C6 **sechs Atome**.

Die Bildung des Natriumsalzes des Iodlactons aus X_1 wird durch folgende ausgeglichene Gleichung beschrieben:



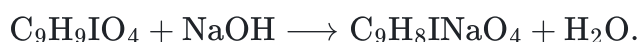
Das organische Produkt auf der rechten Seite ist A_{Na} oder B_{Na} , je nachdem, welche Carboxylgruppe den Ring schließt.

Mit Salzsäure lässt sich das Ansäuern ausdrücklich darstellen:



Das resultierende Verhältnis A:B beträgt wie angegeben **3:1**.

Für jedes der isolierten Iodlactone lautet die Säure-Base-Titration

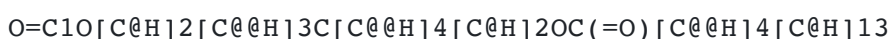


Beide haben daher dieselbe molare Masse und verbrauchen bei gleichen Massen dieselbe Menge Lauge.

7.5 — Bildung von C und seine Reaktion mit Wasser

In A ist die verbleibende endo-Carboxylgruppe an C3 räumlich so angeordnet, dass sie unter Beteiligung von C5 einen zweiten fünfgliedrigen Lactonring bilden kann. Das exo-Iodat an C5 wird unter Abspaltung von Iodwasserstoff durch einen endo-Estersauerstoff ersetzt.

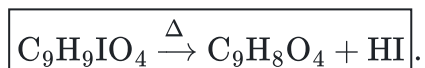
Das Produkt **C** ist das **2,6:3,5-Dilacton der endo-5,endo-6-Dihydroxynorbornan-endo-2,endo-3-dicarbonsäure**:



Es hat die Summenformel $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$. Seine beiden Lactonverknüpfungen sind:

- die Carboxylgruppe an C2 mit dem endo-Sauerstoff an C6;
- die Carboxylgruppe an C3 mit dem endo-Sauerstoff an C5.

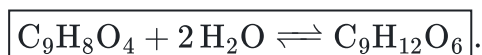
Die ausgeglichene Gleichung der thermischen Reaktion lautet



Die vollständige Hydrolyse öffnet beide Esterringe und ergibt **endo-5,endo-6-Dihydroxynorbornan-endo-2,endo-3-dicarbonsäure**, bezeichnet als **E**:



Die ausgeglichene Hydrolysegleichung lautet



In einer Zeichnung von E sind beide Hydroxylgruppen und beide Carboxylsubstituenten endo angeordnet.

7.6 — Identifizierung von X

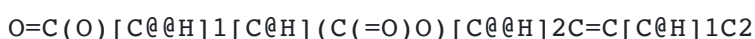
Die Anhydridbildung zeigt, dass die beiden Carboxylgruppen **cis** angeordnet sind, sodass die Möglichkeiten endo,endo und exo,exo verbleiben.

Die Bildung der Lactonverknüpfungen zu C5 und C6 erfordert, dass die Carboxylgruppen nach innen zu dieser Brücke hin ausgerichtet sind. Die Bildung des zweiten Lactonrings in C belegt auch die notwendige Orientierung der verbleibenden Carboxylgruppe.

Folglich gilt



Der stereochemische SMILES lautet



Um X zu zeichnen, behält man das ursprüngliche Norbornengerüst und seine C5=C6-Doppelbindung bei, ordnet **beide Carboxylgruppen endo** an und die Wasserstoffatome an C2 und C3 exo. Sein Dehydratisierungsprodukt ist Y_{endo} aus Teil 7.2.

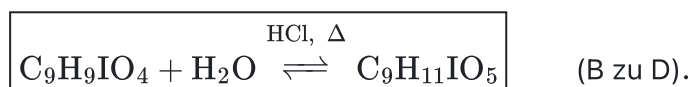
7.7 — Umwandlung von B in A

B enthält bereits die **3,6-Lacton**-Verknüpfung. Seine freie Carboxylgruppe an C2 ist nicht so angeordnet, dass sie den zweiten fünfgliedrigen Lactonring bilden könnte, der aus A entsteht; dies erklärt das unterschiedliche thermische Verhalten.

In heißer wässriger Salzsäure kann B zunächst eine Lactonhydrolyse eingehen. Dabei entsteht **exo-5-Iod-endo-6-hydroxynorbornan-endo-2,endo-3-dicarbonsäure**, bezeichnet als **D**:



Die ausgeglichene Gleichung für die Ringöffnung von B lautet



Die Carboxylgruppe an C2 von D kann anschließend die endo-Hydroxylgruppe an C6 verestern, wodurch das fünfgliedrige 2,6-Lacton A entsteht:



Wasser kürzt sich aus der Gesamtgleichung heraus, und Salzsäure wirkt katalytisch. Die Position des Iodatoms und die Konfigurationen der Kohlenstoffatome des Käfiggerüsts bleiben erhalten; die an der Esterbindung beteiligte Carboxylgruppe wechselt.

7.8 — Sind A und B Diastereomere?

Nein. Diastereomere müssen dieselbe Verknüpfung der Atome aufweisen.

In A bildet die Carboxylgruppe an **C2** die Esterbindung zum Sauerstoff an C6. In B bildet die Carboxylgruppe an **C3** diese Bindung. Ihre Lactonringe enthalten folglich fünf beziehungsweise sechs Atome.

Somit sind A und B **Konstitutionsisomere**, genauer gesagt regioisomere Iodlactone.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.